

Gd-Ba-Cu-Oバルク高温超電導体におけるFe系合金粒子の添加による捕捉磁束の向上に関する研究

著者	原 章悟
学位授与機関	東京海洋大学
学位授与年度	2012
URL	http://id.nii.ac.jp/1342/00000956/

修士学位論文

Gd-Ba-Cu-O バルク高温超電導体における
Fe 系合金粒子の添加による捕捉磁束の向上に
関する研究

平成 24 年度

(2013 年 3 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
海洋システム工学専攻

原 章悟

目次

第1章 序論	4
1-1 研究目的	4
1-2 超電導について	5
1-2-1 超電導の歴史	5
1-2-2 超電導特性	6
1-2-2-1 臨界転移温度	6
1-2-2-2 臨界電流密度	6
1-2-2-3 磁束の量子化	8
1-2-3 第1種超電導体と第2種超電導体	9
1-3 超電導体の磁気特性	9
1-3-1 ピン止め効果	9
1-3-2 ピン止め機構	10
1-3-3 磁性ピン止め効果	11
1-3-4 δI -ピン止め効果と δT_c -ピン止め効果	13
1-3-5 臨界状態モデル	14
1-3-6 第2種超電導体の磁化過程	14
1-3-7 捕捉磁束密度分布	19
1-4 RE123 酸化物高温超電導体 (RE:希土類元素)	21
1-4-1 バルク高温超電導体	21
1-4-2 高温超電導体の結晶構造	21
1-4-3 バルク超電導体作製プロセス	23
1-5 バルク超電導体と超電導線材について	27
1-6 超電導体の着磁	28
1-6-1 定常磁場着磁法	28
1-7 超電導体への試み	29
第2章 実験方法	30
2-1 はじめに	30
2-2 バルク高温超電導体の作製法	30
2-3 基本特性の評価法	32
2-3-1 磁化特性の評価	32
2-3-2 着磁特性の評価	33
2-3-2-1 定常磁場着磁システム	33
2-3-2-2 捕捉磁束密度測定	34
2-3-2-3 粉末X線回折法	36
2-3-2-4 走査型電子顕微鏡観察	36
第3章 種々のFe系合金粒子を添加したGd系バルク超電導体	37
3-1 本章の目的	37

3-2 実験方法.....	37
3-2-1 本研究で使用了した添加 Fe 系合金粒子	37
3-2-1-1 Fe-Si (鉄-シリコン、佐竹金属工業)	37
3-2-1-2 Fe-Si-Al (センダスト、佐竹金属工業)	38
3-2-1-3 Fe-Ni (パーマロイ、佐竹金属工業)	38
3-2-1-4 Fe-Ga (鉄-ガリウム、豊島製作所)	39
3-2-2 前駆体の作製.....	40
3-2-3 溶融凝固処理.....	40
3-2-4 磁化測定と捕捉磁束密度測定.....	42
3-3 本章の結果及び考察.....	43
3-3-1 Fe 系合金粒子添加による超電導特性の結果.....	43
3-3-2 Fe 系合金粒子添加による捕捉磁場測定の結果.....	46
3-3-3 Fe-Ni 合金添加バルク超電導体の微細構造	48
3-3-4 考察.....	49
第 4 章 バルク超電導体の結晶溶融成長の最適化	50
4-1 本章の目的.....	50
4-2 実験方法.....	50
4-3 実験結果.....	52
4-4 まとめ	55
第 5 章 Fe-Ni 合金粒子を添加による Gd123 バルク超電導体.....	56
5-1 本章の目的.....	56
5-2 実験方法.....	56
5-3 結果と考察.....	58
5-3-1 XRD 測定.....	58
5-3-2 Fe-Ni 添加バルク体の超電導特性	59
5-3-3 Fe-Ni 添加バルク体の捕捉磁束測定.....	62
5-3-4 Fe-Ni 添加バルク体の微細構造観察.....	64
5-4 まとめ	65
第 6 章 Fe₂O₃ 粒子及び NiO 粒子の添加効果	66
6-1 本章の目的.....	66
6-2 実験方法.....	66
6-3 結果及び考察	68
第 7 章 総括.....	71
参考文献	73
謝辞.....	76
付録.....	77

第1章 序論

1-1 研究目的

1986 年、希土類元素の 1 つである La (ランタン) を含む La-Ba-Cu-O 系の酸化物超電導体 ($T_c = 35$ K) が IBM の Bednorz と Müller によって発見され [1]、酸化物超電導体が世界中で注目を集めた。その後、世界中で酸化物超電導体の探索が行われ、超電導体の臨界温度の記録更新が続いた。従来の超電導体を低温超電導体と呼ぶのに対し、1986 年以降に発見された酸化物超電導体を高温超電導体と呼ぶ。近年では、高温超電導体は送電ケーブル、フライホイールエネルギー貯蔵、磁気浮上、モータや磁気分離装置などに応用されている。それらの産業応用を促進していくためには、高い捕捉磁束特性や臨界電流密度を保有する超電導体を対象とした研究をしていく必要がある。

臨界電流密度を向上させるためには、超電導母相に有効的なピン止め点を導入させることが必要である [2-6]。一方で、ピン止め点として磁性粒子を導入させる研究はあまりなされていない。そのため、Fe を含む強磁性粒子による添加効果の研究を行ってきた。そして、先行研究で我々は Fe-B 合金粒子を添加することにより高温超電導体の結晶の塊であるバルク材 ($\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ バルク超電導体: Gd123 バルク体) は飛躍的に超電導特性を向上させた [7] (図 1-1)。本研究では、高温超電導体の結晶の塊であるバルク材に Fe 系合金粒子 (Fe-Si, Fe-Ga, Fe-Ni, Fe-Al-Si, Fe_2O_3 , NiO) をピン止め素材として添加し、捕捉磁束及び臨界電流密度の振る舞いを研究した。

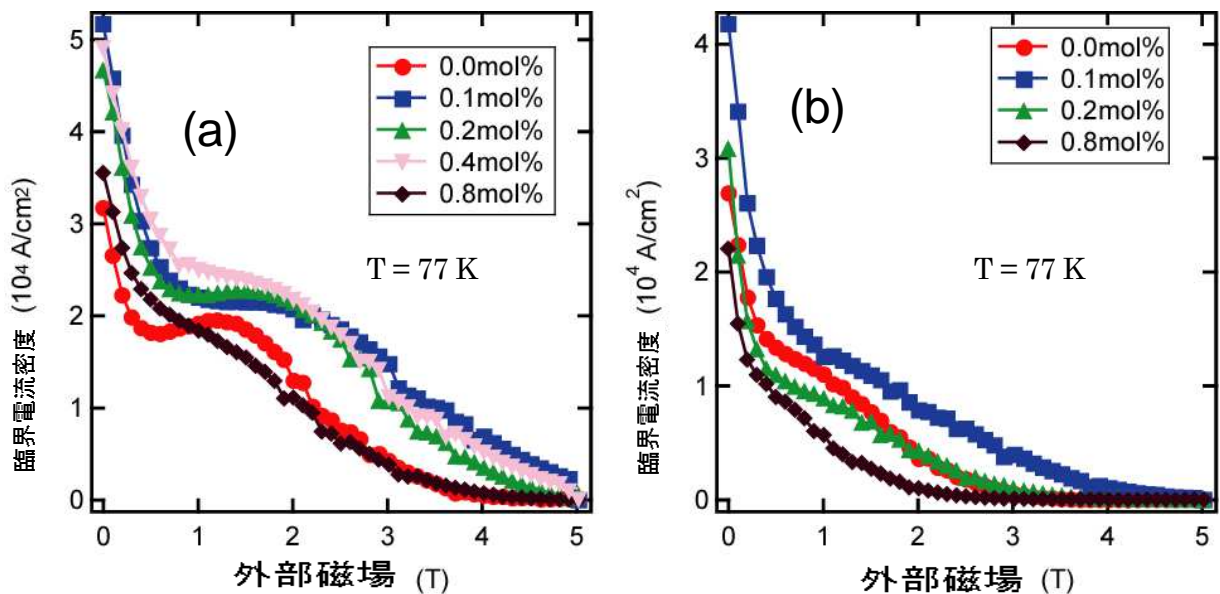


図 1-1 (a) Fe_2O_3 粒子を添加した Gd123 バルク体の種直下部分の 77 K における J_c - B 特性の添加量依存性 (b) Fe_2O_3 粒子を添加したバルク体の a,b 面領域部分の 77 K における J_c - B 特性の添加量依存性

1-2 超電導について

1-2-1 超電導の歴史

1911 年にオランダ、ライデン大学のKamerlingh Onnes [8] は、液体ヘリウムを用いて極低温での水銀の電気抵抗を測定していく過程で抵抗がゼロになる現象を観測した。これが超電導現象の発見である。超電導の発見後、コイル状にした超電導体で磁場発生が試みられ、超電導磁石などの技術的応用が探られた。その過程で臨界電流密度 J_c と臨界磁場 H_c の存在がわかり、超電導転移温度 T_c と同様に超電導の応用において重要であると認識された。しかし、20世紀物理界の大発見のはずの超電導は、その後長年にわたって実用化されなかなっただけでなく、その発現機構は長い間不明であり、「固体物理の謎」とまで言われた。1957 年、Bardeen、Cooper、Schrieffer によって、この謎が解明され、BCS 理論 [9] が確立された。1950 年代になると、Nb-Zr、Nb-Ti などの合金やNb₃Sn などの金属間化合物の超電導体が発見され、その高い臨界磁場により高磁場発生用コイルの作製など、今日の幾つかの応用につながる技術も開発された。しかし、冷媒として液体ヘリウムを必要とすることが技術的問題、経済性の両面で実用化が遅らせていた。また、 T_c はBCS 理論よりその限界が40 K と予想され、材料的にも1973 年に金属系超電導体のNb₃Ge(T_c =23 K)が発見されて以後、13 年間も記録は更新されることはなかった。このような状況の中で、1986 年、希土類元素の1つLa(ランタン)を含むLa-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体 (T_c =35 K) がIBM のBednorz とMüller によって発見された [1]。その後、世界中で酸化物超電導体の探索が行われ、超電導体の臨界温度の記録更新が続いた。1987 年には、Wu [10]らが T_c =92 K のY-Ba-Cu-O 系を発見し、「BCS の壁」が破られ、ついに液体窒素による超電導の実現が可能となった。その後、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系(T_c =110 K)、Tl-Ba-Ca-Cu-O 系 (T_c =125 K) とより高い T_c を持つ酸化物超電導体の発見が続き、現在、Hg-Ba-Ca-Cu-O 系において常圧下135 K (高圧下165 K) に達している (図 1-2 参照)。従来の超電導体を低温超電導体と呼ぶのに対し、1986 年以降に発見された酸化物超電導体を高温超電導体と呼ぶ。これらの物質は、液体窒素 (沸点 77.3 K) と冷却コストが非常に安く、また液体ヘリウムと異なり資源的問題がない冷媒を利用できるために大きな着目を集めている。しかし、高温酸化物超電導体は高い T_c と H_c を有する一方で、粒界が弱結合になって高い J_c が得られないという従来の金属系超電導体とは異なった問題点が明らかになり、これまでに高 J_c 化に向けた作製プロセスの研究が盛んに行われた。高温超電導体は、未だ発展途上の段階にありこれからの材料であるといえる。しかし多くの研究者によって、実用レベルへと近づいている。

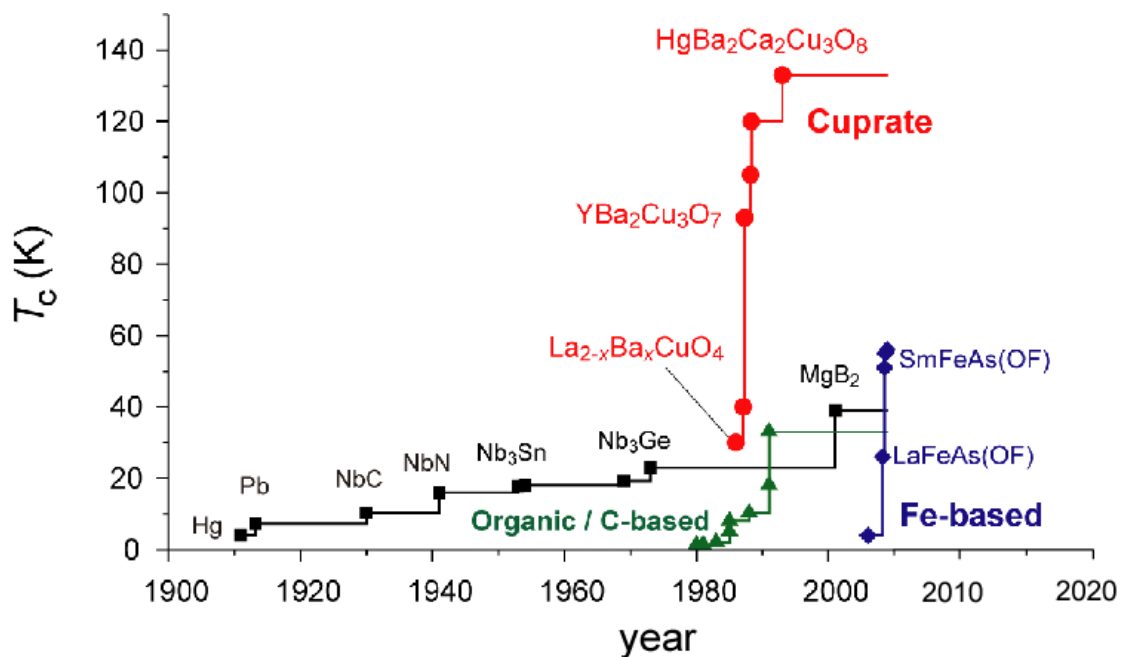


図 1-2 超電導体の臨界温度 T_c の推移

1-2-2 超電導特性

超電導特性として以下の代表的な3つを挙げる。

- ・ 臨界転移温度, T_c
- ・ 臨界電流密度, J_c
- ・ 磁束の量子化

1-2-2-1 臨界転移温度

超電導体では臨界温度 (T_c) と呼ばれるある温度以下で急激に電気抵抗が減少し、完全にゼロとなる。これはBCS理論によって説明されている。いくつかの物質は極低温において超電導性を示す。1986年に高温超電導体を発見するまでは、最も高い臨界温度は約23 Kであった。その90 K以上の臨界温度を有する高温超電導体は、液体窒素 (77.3 K) で超電導状態を維持できるため多大な注目を受けている。

1-2-2-2 臨界電流密度

輸送電流を通電し、コイルに励磁した際は磁場にさらされる超電導巻線でコイルを形作った場合を考慮する。磁束線がローレンツ力により動かされる場合、巨視的な電場 ($E = B \times v$) は誘起される。ここで v は磁束線の速度である。電子がこの電場によって運ばれ、エネルギー散逸が生じる。エネルギー散逸がなく電流が通電する場合、磁束の運動を阻害する。これは、不純物を導入することで渦糸

のピン止め”によって成り立つ。これら不純物領域は点欠陥または線欠陥であり、それらは不純物領域が超電導体のクーパ対のコヒーレンス長に近づく時、最適なピン止め効果をもたらす。ピン止め効果を理解するために、超電導母材に常伝導部分が存在する不純物領域を考える。不純物領域は超電導ではないため、磁束が通過してもエネルギー上昇がない。逆に、磁束がこの部分から外れる際には、超電導を破壊する必要があるため、余分なエネルギーが必要となる。これは前者の場合、よりクーパ対を形成し、後者の場合は凝縮エネルギー（凝集状態である液体および固体の構成原子を互いに無限に遠く離すのに必要なエネルギー）が渦糸と不純物間で消失するためである。

超電導体の渦糸全体のピン止め力は個々の渦糸、不純物や渦糸間の相互作用の合力である。単一のピン止めの数が増大するとピン止め力が向上するが、ランダムにピン止め点を通る様々な渦糸に必要な歪みを妨げる渦糸格子の硬直が原因で低下する場合がある。人工的なピン止め点の概念は垂直な磁場に対して最適な距離を保ってピン止め点を配置する。渦糸格子は渦糸が磁場でピン止めされると最小限に歪み、総ピン止め力は大きく保持される。

ピン止め力(F_{pin})はローレンツ力($j \times B$)がピン止め力を超えると渦糸の動きを妨げる。ゼロ抵抗状態で流せる電流には温度と磁場に依存した臨界電流密度 $J_c = F_{pin} / B$ が存在する（図 1-3）。よって超電導の実用化にとっては臨界電流をいかに上げるかが重要課題となる。

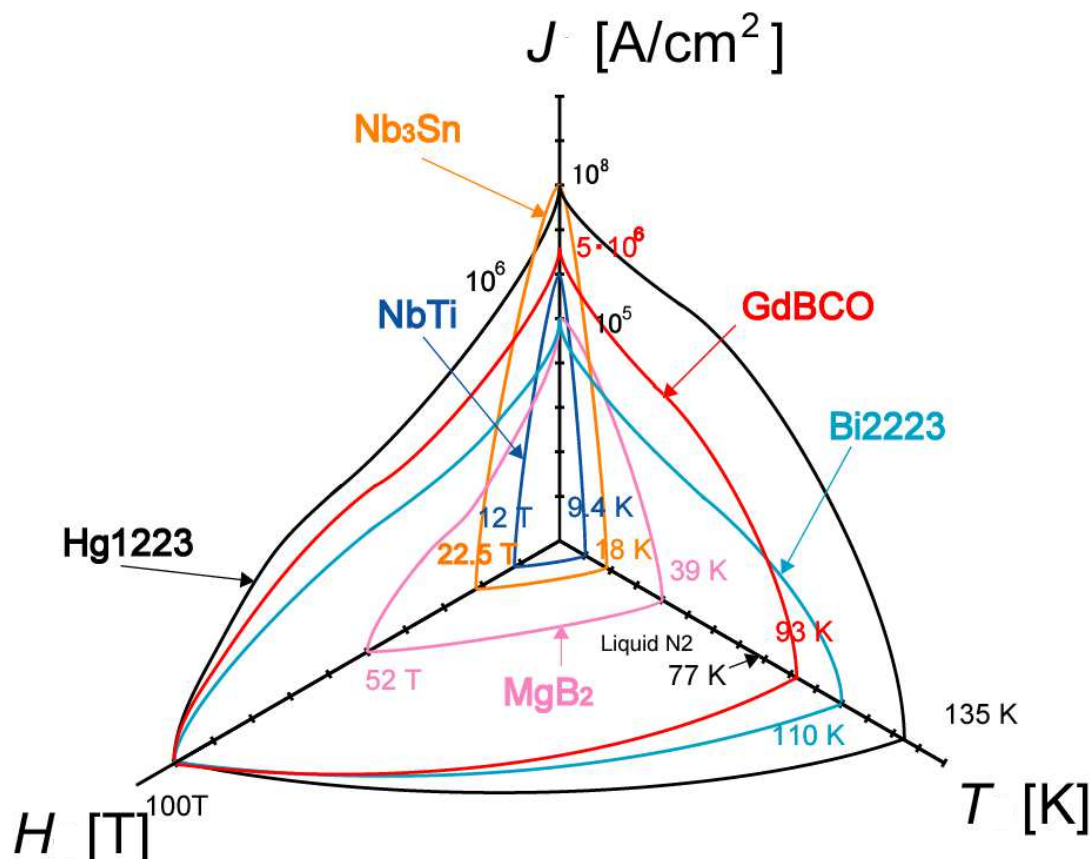


図 1-3 超電導臨界面の模式図。第 2 種超電導体には温度 T_c 、磁場 H_c 、電流密度 J_c の 3 次元空間において臨界面が存在し、その内側に限って超電導性を示す。

1-2-2-3 磁束の量子化

図 1-4 の原子における電子軌道の量子化と、超電導体内における磁場の量子化を表す図を示す。図 1-4 のように、電子が原子核のまわりを一周したときに、電子波の位相がそろっていないと、エネルギーが減衰して軌道が安定とならないため、一周する軌道の長さとしては、電子波長の整数倍の軌道しか許されないことになり、結果的には軌道は量子化されることになる。この原子内と同様のことが超電導体内でも生じる。リング状の超電導体を考えるとき、このリング内に磁場が捕捉されているとすると、リングには超電導電流が流れる。この場合、リングを一周してははじめに戻ってきた波動関数は元通りにならなければいけないから、一周したときの θ の変化は $2n\pi$ でなければならない。それは ρ を電子密度として

$$\sqrt{\rho} \exp i\theta = \sqrt{\rho} \exp i(\theta + 2n\pi) \quad (1.1)$$

と表現できる。これは

$$\oint \Delta\theta dl = 2n\pi \quad (1.2)$$

と書ける。 dl はリングを一周する積分路に沿った微小ベクトルであり、 $2n\pi$ は周期であり、 \oint はリングを一周する積分を示す。

つまり、原子内の電子軌道と同様に、超電導リングに捉えられる磁場はとびとびの値しかとれないことになる。この最小単位は磁束量子と呼ばれ、

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.068 \times 10^{-15} \quad (\text{Wb}) \quad (1.3)$$

となる。このように超電導体では原子内の電子軌道で起こっていることが磁場の量子化というかたちであらわれる。このスケールが原子内における電子軌道では $10^{-10} - 10^{-11} \text{ (m)}$ 程度の大きさであるのに対し、超電導ではそれよりも遥かに大きな 10^{-6} (m) 程度で生じる。このため、超電導をマクロな量子現象と呼んでいる。

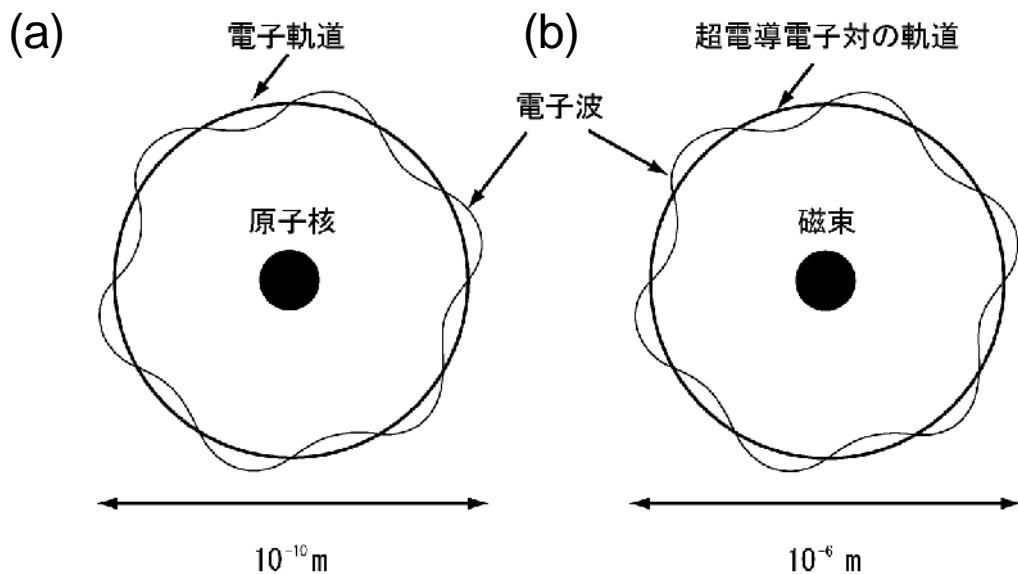


図 1-4 (a) 原子における電子軌道の量子化 (b) 超電導体内における磁場の量子化

1-2-3 第1種超電導体と第2種超電導体

超電導体は磁場に対する振る舞いによって第1種超電導体と第2種超電導体の二種類に分けられる。第一種超電導体では、外部磁場が臨界磁場に達するまでマイスナー状態を維持し、臨界磁場を境に常電導状態に転移する(図 1-5 参照)。一方、第二種超電導体では、下部臨界磁場 (H_{c1}) と上部臨界磁場 (H_{c2}) が存在し、 H_{c1} までは完全反磁性を示すが、この磁場を境に外部磁場が部分的に侵入し始める。このとき侵入した磁場は量子化され、量子化磁束と呼ばれる。量子化磁束の中心部では超電導体は常電導状態であり、コヒーレンス長 (ξ) 程度で常電導状態から超電導状態に変化し、磁場は磁場侵入長 (λ) にわたって広がっている。このとき磁束の周りを、ほぼ半径 λ の範囲で遮蔽電流(渦電流) が還流している。この遮蔽電流は超電導電流となっている。

超電導体内に磁束が侵入した状態では、超電導状態と常電導状態が共存しているので、混合状態と呼ばれる。量子化磁束 ϕ_0 の大きさは前述のとおり

$$\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} [\text{Wb}] \quad (1.4)$$

であり、外部磁場が強くなるに従い、磁束の数が増え、反磁性が弱くなる。混合状態は超電導体が磁束で埋め尽くされる H_{c2} まで続く。一般に H_{c2} は非常に高いので、強い磁場のもとでも超電導状態を利用できることになる。

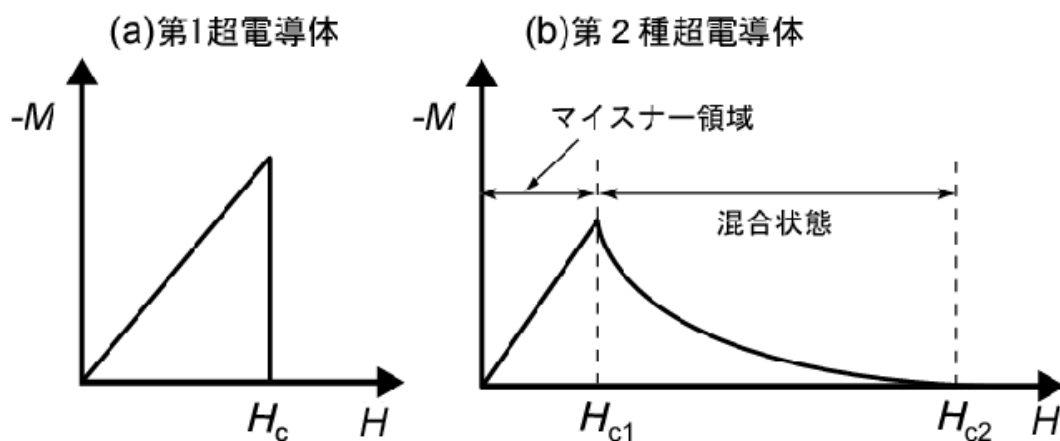


図 1-5 超電導体の磁化曲線 (a) 第1超電導体 (b) 第2種超電導体

1-3 超電導体の磁気特性

1-3-1 ピン止め効果

混合状態にある第二種超電導体に電流を流すと、磁束線は電流密度 J と磁束密度 B の相互作用により Lorentz 力

$$F_L = J \times B \quad (1.5)$$

を受けて動き出す(図 1-6 参照)。この時、磁束線のを速度を v とすると、電流の方向に電圧(電場 E)

$$E = B \times v \quad (1.6)$$

が発生する。これは超電導体が

$$\rho f = \frac{E}{J} = \frac{Bv}{J} \quad (1.7)$$

の比抵抗をもつことと同じである。ここで、 ρ は電気抵抗率、 f は導体の単位長さ。従って磁束が動くとき電気抵抗が現れる。つまり、超電導電流が流れているにもかかわらず、電気抵抗ゼロが得られない。この抵抗は磁束流抵抗と呼ばれる。

しかし、混合状態での抵抗は磁束運動に起因するのであるから、何らかの方法でその運動を防ぐことができれば電気抵抗ゼロを達成できる。この働きをするのがピン止めである。このように、第2種超電導体において電気抵抗ゼロで電流を流すためにはピン止めが不可欠である。

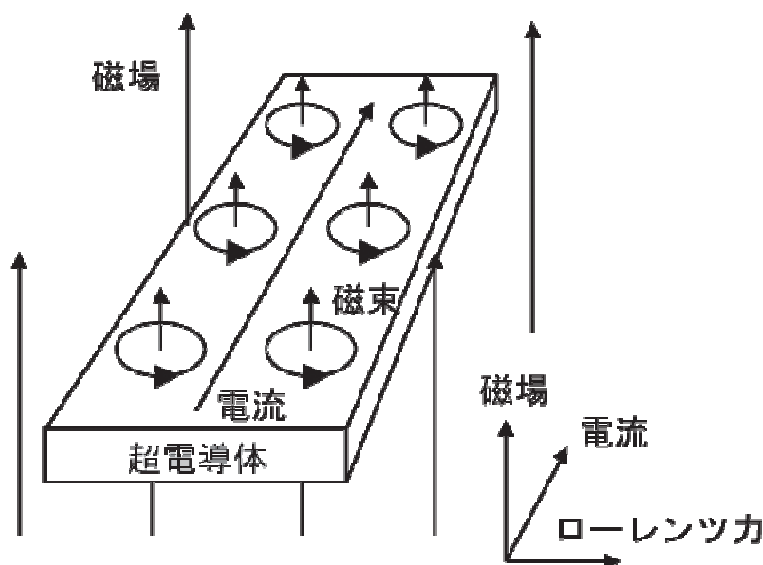


図 1-6 第2種超電導体の混合状態の模式図

1-3-2 ピン止め機構

超電導体内部に常電導の粒子が存在する場合、磁束が超電導部分を動くかぎりにはエネルギーの差はない (図 1-7(a))。ところが、磁束が常伝導粒子と交わった場合を考えると (図 1-7(b))、この部分はもともと常伝導であるから磁束がきてもエネルギーの損失はないことになる。一方、磁束がこの部分から移動するときには、交差していた体積分だけ超電導を破らなければならない。つまり、余分なエネルギーを必要とする。よって、磁束は常電導部に捕捉、あるいはピン止めされることになる。このような常電導部分をピン止め点と呼ぶ。ピン止めは必ずしも常電導である必要はなく、結晶構造の不均質部のように磁束のエネルギーが変化する部分ならよい。

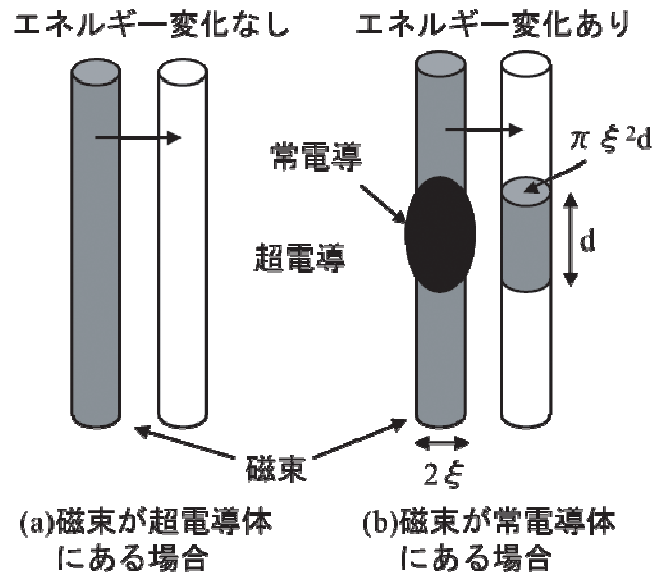


図 1-7 ピン止め機構

1-3-3 磁性ピン止め効果

磁性ピン止め効果は最近注目されている理論である。一般的に、第2種超電導体において、渦糸格子（量子化された磁束が渦糸状になって超伝導体に侵入して格子を形成する）上で起こるローレンツ力 $j \times B$ は渦糸とピン止め点との相互作用によって阻害することによりその磁束は捕捉される。磁性ピン止めの概念は、第2種超電導体の超電導母相に強磁性含有物を導入し、その含有物が渦糸に作用するローレンツ力を低下することにより、臨界電流密度 J_c を向上させることである [5]。

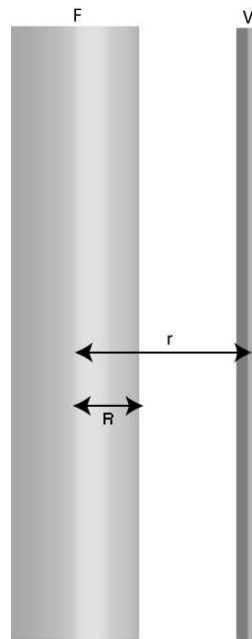


図 1-8 渦糸 (V: 渦糸) に平行する磁気円筒形 (F: 磁気円筒)との相互作用の距離 r を示す

磁性材料を渦糸に近づける場合を考える。半径 R の磁気円柱 F の中心から r 離れた位置に渦糸があるとすると (図 1-8)。渦糸の遮蔽電流から発生する磁気円筒形表面での磁場 H は超電導/強磁性の境界面を断続的に横切するため、その円筒の局所的な磁化 M は $M(H)$ となる。強磁性体は理想的な軟磁性 $\{M = (1 + \chi)H \mid \chi \gg 1\}$ であると仮定する。 χ は磁化率である。

磁場進入深さ λ とコヒーレンス長 ξ の比である $\kappa = \lambda/\xi$ が大きく、渦糸からの距離が $r > \xi$ とした場合の局所的な磁場は

$$H(r) = \frac{\Phi'}{2\pi\mu_0\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \quad (1.8)$$

で与えられる。ここで、総磁束 Φ' は孤立した渦糸に対する磁束量子 Φ_0 に等しい。 K_0 は変形ベッセル係数もしくはマクドナルド係数である。 $\lambda > r \gg R$ のとき、磁場は磁気円筒形上において一定であると仮定でき、その円筒形の磁化による磁束は

$$\phi = \mu_0(\chi+1)\pi R^2 \left(\frac{\Phi'}{2\pi\mu_0\lambda^2} \right) K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \quad (1.9)$$

で与えられる。

磁束が磁束量子線と一致する時、遮蔽電流と磁気円筒形の外周領域の磁束積分経路を通り、総磁束は量子化され、以下の式ように示される。

$$\Phi_0 = \Phi' + \phi \quad (1.10)$$

そして、

$$\Phi_0 = \Phi' + \frac{(\chi+1)R^2\Phi'}{2\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \quad (1.11)$$

となる。渦糸と関係付けられる磁束 Φ' は、強磁性円筒形に渦糸が近づくにつれて減少する。そして、その磁束 Φ' は

$$\Phi' = \frac{\Phi_0}{1 + \frac{(\chi+1)R^2}{2\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right)} \quad (1.12)$$

として与えられる。距離 r での磁束 Φ' の変化を図 1-9(a) に示す。磁化率 $\chi = 100$ の磁性含有物と磁化率 $\chi = 0$ の非磁性含有物の効果を対比している。大きい磁化率 χ は総磁束を向上させる。

超電導体中で、渦糸の遮蔽電流を伴う外部印加電流の相互作用から起きるマグナス力として見なすとローレンツ力がより正確に表せる。全てのローレンツ力は磁気と渦糸の系によって得られますが、このローレンツ力のほとんどは渦糸によって発生するその力より、磁気でのローレンツ力の方が強く働く。その磁束にかかる力は渦糸の単位長さ当たりのローレンツ力 f_L で示され、

$$f_L = J\Phi' \quad (1.13)$$

として与えられる。渦糸上のローレンツ力 f_L は式(1.12) で与えられる磁束 Φ' に比例して減少する。ピン止め力とのつり合いをとるために必要な電流密度 J と距離 r との関係を

$J(r) = F_{pin}(r) / \Phi'(r)$ の式で図 1-9(b) に示す。臨界電流はこのプロットの最大値であり、超電導体内に磁化率の高い材料が存在する場合、臨界電流密度 J_c は大幅に向上する。これらの結果は臨界電流密度 J_c が磁束 Φ' の減少に比例して増大することを示す。

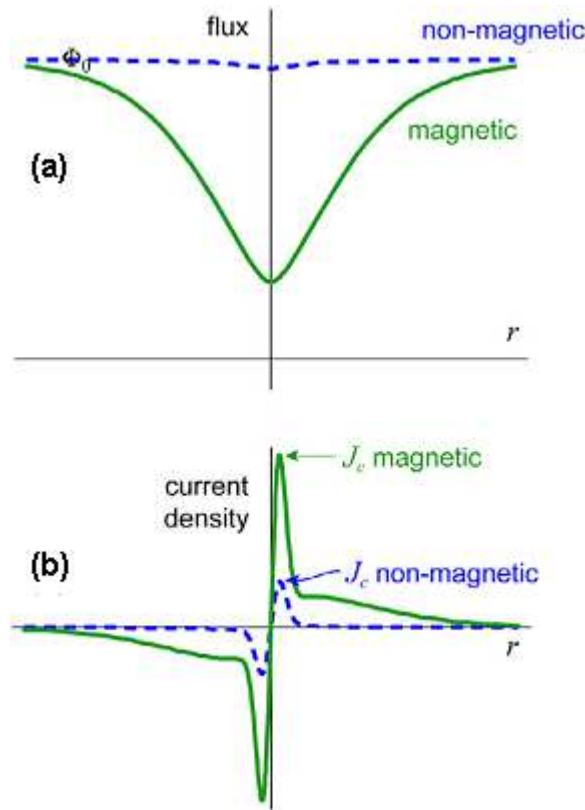


図 1-9 平行円筒形のピン止め点に対する渦糸の距離 R に対する各量の依存性。磁化率 $\chi = 100$ と磁化率 $\chi = 0$ をそれぞれ示している。(a) 円筒形のピン止め点に近づくにつれて渦糸の中に残留している磁束が低減されている。(b) 磁性が存在する場合、ピン止め力とのつり合いをとるために必要な電流密度 J_c が大幅に向上していることを示している。

1-3-4 δI -ピン止め効果と δT_c -ピン止め効果

RE123系 (RE:希土類系元素) 及びBi系高温超電導体の様々な磁気測定を行うことにより、一般的な磁束ピン止めの概念は2つの基本的なピン止め機構、 δT_c -ピン止め効果と δI -ピン止め効果を示すと推定された。 δI -ピン止め効果のメカニズムは不純物や結晶欠陥などによってキャリアの平均自由行程が短くなり、磁場下で超電導状態の自由エネルギーだけ得をするので、その結果として低磁場領域において J_c を向上させる。 δT_c -ピン止め効果のメカニズムは超電導の弱い部分が磁場印加により常伝導に転移してピン止め点が増大することで、高磁場領域において J_c を向上させる (図 1-10)。 δT_c -ピン止め効果が起きる原因は様々な要因があり、酸素空格子、Nd/Ba 置換やBi2201 とBi2212 との混晶などが考えられる [13,14]。

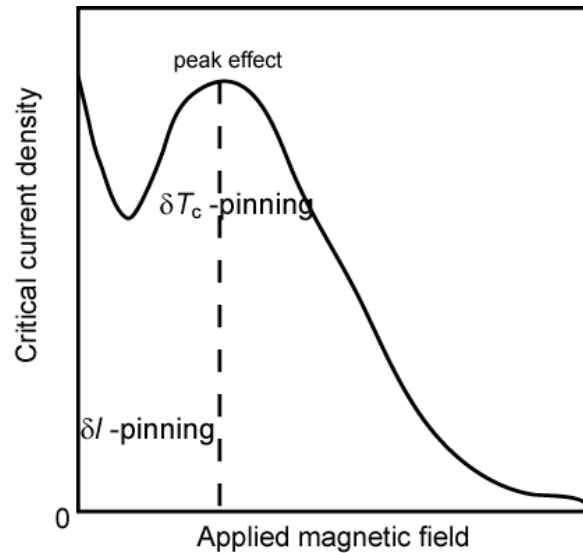


図 1-10 δI -ピンニングと δT_c -ピンニングを表した略図 [15]

1-3-5 臨界状態モデル

Lorentz 力 F_L (1.5 式) とピン止め力 F_p のつり合う条件から

$$F_p = J_c \times B \quad (1.14)$$

このとき流れる臨界電流密度は、Maxwell の方程式より

$$J_c = \frac{1}{\mu_0} \text{rot} B \quad (1.15)$$

となる。このように、ピン止め力とつり合う最大の臨界電流密度 J_c が流れている状態を、臨界状態にあるという。磁束線が侵入しているあらゆる領域で最大の臨界電流が流れ、それより小さな電流密度を取らないという仮定で、超電導体内の磁束密度の変化を記述するモデルを臨界状態モデルという。

ここで、最も単純な臨界モデルである Bean-London モデル (または単に Bean モデル) について述べる。臨界電流密度 J_c で一定でピン止め力が磁場に比例し J_c は磁場に依存しないと仮定すると

$$J_c = \text{Const.} \quad (1.16)$$

となる。他にも多くの臨界状態モデルが提案されている。

1-3-6 第 2 種超電導体の磁化過程

Bean-London モデルを用いて、不均質第 2 種超電導体の磁化を考える。図 1-11 のように、 y - z 平面に平行な幅 $2d$ の無限平板の超電導体に H_0 を z 軸方向にかけたとする。 y - z 平面内では電磁量はすべて一様で、 x 軸方向だけに变化する。このとき磁束線は x 軸方向に働く。(1.15) 式と (1.16) 式より

$$\frac{\partial B}{\partial x} = \pm \mu_0 J_c \quad (1.17)$$

となる。ここで、 \pm の符号は J_c を正の定数にしたことによる。これにより超電導体内部の B の勾配が J_c に比例することがわかる。

ここで、磁場侵入長さ λ よりもかなり大きな厚さで無限平板のバルク材料を考えると、反磁性表面

電流による影響は無視できるので、表面 ($x = \pm d$) での境界条件は $B(\pm d) = \mu_0 H_e$ とでき、初期磁化過程における B の分布は、

$$B(x) = \begin{cases} \mu_0 H_e - \mu_0 J_c (x + d) & (-d \leq x \leq 0) \\ \mu_0 H_e + \mu_0 J_c (x - d) & (0 \leq x \leq d) \end{cases} \quad (1.18)$$

となる図 1-12(a1)。外部磁場を最大印加磁場 H_M まで増加させた後、減少させる場合には磁束線は表面近傍にあるものから順に超電導体の外に出て、その変化が内部に伝わっていく。従って、 B の分布は図 1-12(b1) のようになる。図 1-12(b1) には初期磁化過程と減磁過程での代表的な B の分布に対応する J の分布も示した。

次に、図 1-12 の分布に基づいて超電導平板の磁化を求める。超電導体の磁化は、

$$M = \frac{1}{2d} \int_{-d}^d [B(x) - \mu_0 H_e] dx \quad (1.19)$$

で定義される。初期磁化過程において磁束が超電導平板の中心まで到達するときの外部磁場を中心到達磁場 H_p といい、

$$H_p = J_c d \quad (1.20)$$

となる。(1.19) 式より、初期磁化過程の磁化 $M \uparrow$ と減磁過程の磁化 $M \downarrow$ は、 H_p と H_M を用いて、

$$M \uparrow = \begin{cases} \frac{\mu_0}{2H_p} (H_e - H_p)^2 - \frac{\mu_0}{2} H_p & (0 \leq H_e \leq H_p) \\ -\frac{\mu_0}{2} H_p & (H_p \leq H_e) \end{cases} \quad (1.21)$$

$$M \downarrow = \begin{cases} -\frac{\mu_0}{4H_p} (H_e - H_M + 2H_p)^2 + \frac{\mu_0}{2} H_p & (H_M - 2H_p \leq H_e \leq H_M) \\ \frac{\mu_0}{2} H_p & (H_e \leq H_M - 2H_p) \end{cases} \quad (1.22)$$

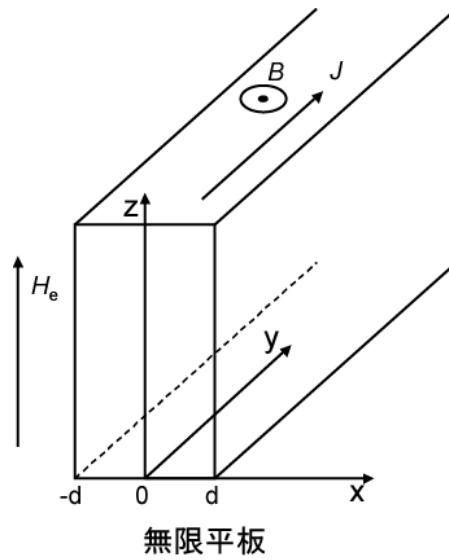


図 1-11 幅 $2d$ の無限平板の超電導体

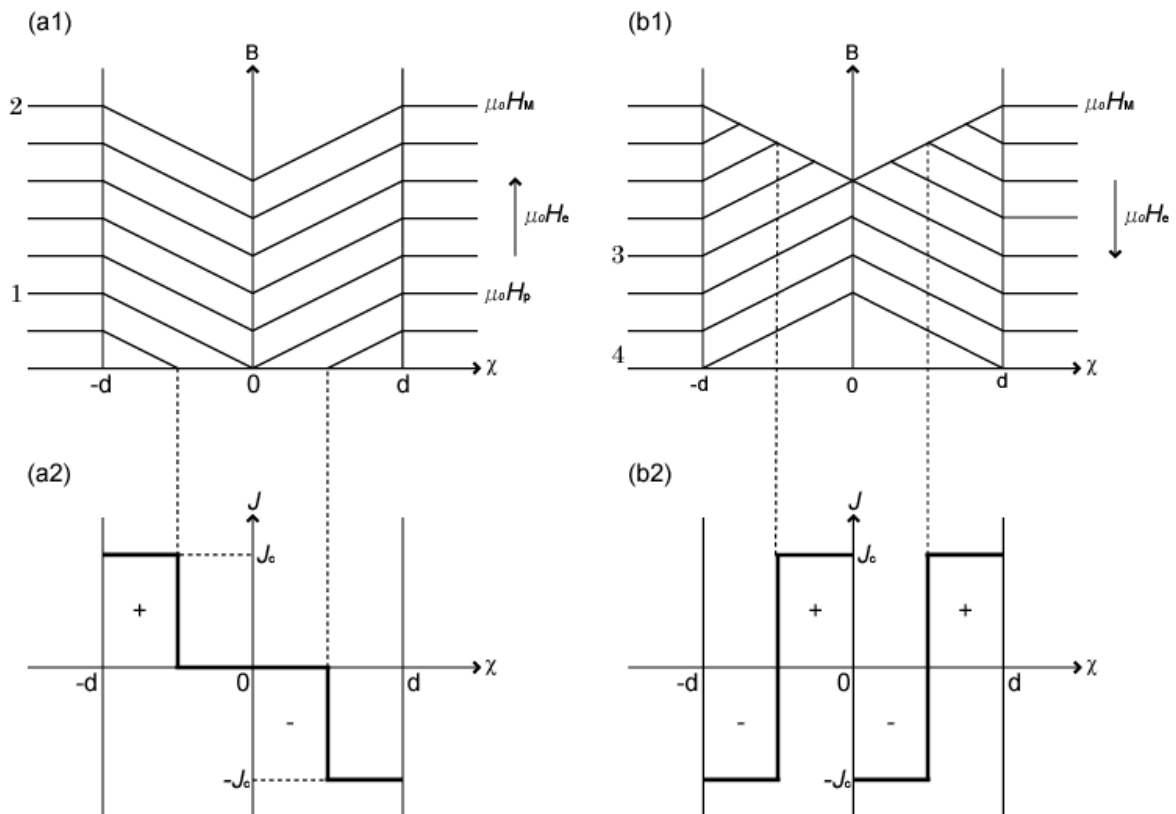


図 1-12 幅 $2d$ の無限平板の超電導体に磁場を印加した時の磁束密度分布と電流密度分布

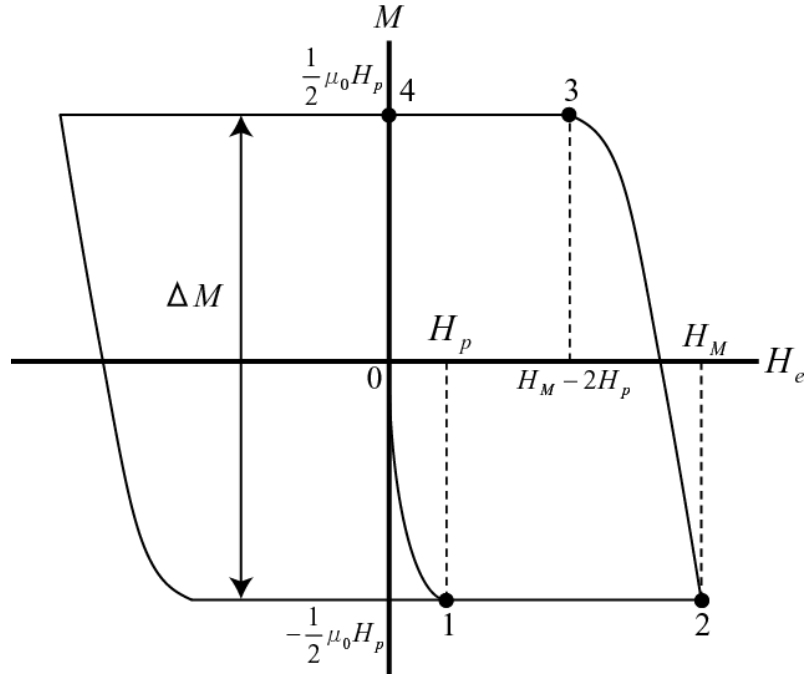


図 1-13 幅 $2d$ の無限平板の超電導体における磁化曲線。ヒステリシスの幅 ΔM は、臨界電流密度 J_c と試料の幅 $2d$ に比例する。

で表され、図 1-13 のように示すことができる。ただし、図 1-12 と図 1-13 の 1-4 の数字は対応する。これにより、不均質第 2 種超電導体の磁化曲線はヒステリシスを示す。

図 1-14 のように、超電導体が無限円柱のときの磁化も同様にして求めることができる。この場合、 H_p は

$$H_p = J_c a \quad (1.23)$$

と表され、磁化 M は

$$M \uparrow = \begin{cases} -\frac{\mu_0}{3H_p^2}(H_e - H_p)^3 - \frac{\mu_0}{3}H_p & (0 \leq H_e \leq H_p) \\ -\frac{\mu_0}{3}H_p & (H_p \leq H_e) \end{cases} \quad (1.24)$$

$$M \downarrow = \begin{cases} -\frac{\mu_0}{12H_p^2}(H_e - H_M + 2H_p)^3 + \frac{\mu_0}{3}H_p & (H_M - 2H_p \leq H_e \leq H_M) \\ \frac{\mu_0}{3}H_p & (H_e \leq H_M - 2H_p) \end{cases} \quad (1.25)$$

となる。従って、同じサイズの無限平板の磁化と比較すると、完全磁化されたときの磁化

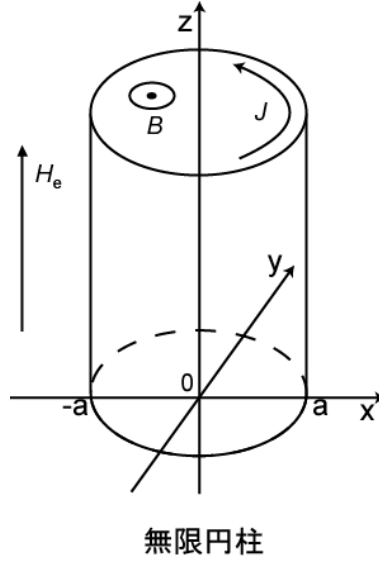


図 1-14 半径 a の無限円柱の超電導体

の大きさは、無限平板の場合の $2/3$ 倍になる。 M と J_c の関係は、図 1-13 に示した磁化曲線の M が磁場に依存しない領域において、ヒステリシス幅 ΔM を求めると、

$$\Delta M = M \downarrow -M \uparrow = \mu_0 H_p = \mu_0 J_c a \quad : \text{無限平板} \quad (1.26)$$

$$\Delta M = M \downarrow -M \uparrow = \frac{2}{3} \mu_0 H_p = \frac{2}{3} \mu_0 J_c a \quad : \text{無限円柱} \quad (1.27)$$

となり、 ΔM と試料の大きさ $2d$ または $2a$ から J_c が求められる。これを実用的な単位を用いて表すと、

$$J_c = \frac{20\Delta M}{2d} \quad : \text{無限平板} \quad (1.28)$$

$$J_c = \frac{30\Delta M}{2a} \quad : \text{無限円柱} \quad (1.29)$$

ここで、各物理量の単位は、 J_c [A/cm²]、 ΔM [emu/cm³]、 d [cm]、 a [cm] である。実際に、磁化曲線を測定する場合には、断面が長方形となることが多い。また、高温超電導体のように、流す電流の方向によって J_c が異なる場合がある。図 1-15 のように、断面の二辺の長さが $2a$ と $2b$ の無限に長い角柱状の超電導体において、長さ $2a$ と $2b$ に沿った J_c をそれぞれ J_{c1} 、 J_{c2} とする。このとき、Bean-London モデルを適用すると、 ΔM は

$$\Delta M = \mu_0 J_{c1} b \left[1 - \left(\frac{b}{3a} \right) \left(\frac{J_{c1}}{J_{c2}} \right) \right] \quad : \frac{J_{c1}}{J_{c2}} \leq \frac{a}{b} \quad (1.30)$$

$$\Delta M = \mu_0 J_{c2} a \left[1 - \left(\frac{a}{3b} \right) \left(\frac{J_{c2}}{J_{c1}} \right) \right] \quad : \frac{J_{c1}}{J_{c2}} \geq \frac{a}{b} \geq 1 \quad (1.31)$$

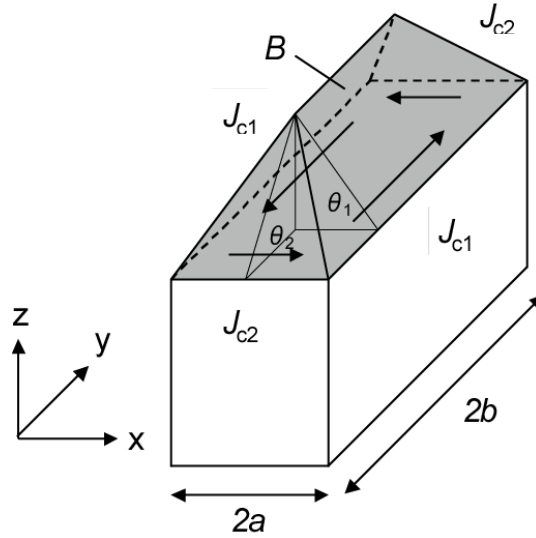


図 1-15 臨界電流密度 J_c に異方性がある無限長の角柱状超電導体内部の捕捉磁束密度 B と各方向の臨界電流密度 J_{c1} 、 J_{c2} との関係

と表される。このように、無限長の角柱状超電導体に対し、 J_c の異方性を考慮した Bean-London モデルを **Extended-Bean** モデルという。特に、 $J_{c1} = J_{c2} = J_c$ のときには、 ΔM と二辺の長さ $2a$ 、 $2b$ から J_c が求められる。(1.30) 式より

$$J_c = 20 \times \frac{\Delta M}{2b \left(1 - \frac{b}{3a} \right)} \quad : \text{無限角柱 } (2b \leq 2a) \quad (1.32)$$

となる。無限平板、無限円柱と同様、各物理量は、 J_c [A/cm²]、 ΔM [emu/cm³]、 l [cm]、 a [cm]である。 $2a \rightarrow \infty$ とすると、(1.32) 式は (1.28) 式に一致する。

1-3-7 捕捉磁束密度分布

(1.19) 式で示したように、Bean-London モデルを適用すると、不均質第 2 種超電導体内部の磁場勾配は $\mu_0 J_c$ に等しくなる。従って、半径 a の無限長の円柱状高温超電導体に捕捉される磁束密度分布は円錐状になり、その中心で最大値 $\mu_0 J_c a$ をとる。これは、最大捕捉磁束密度が試料の径と J_c に依存することを意味する。この円錐状の磁束密度分布は、超電導電流が試料全体にわたり均一に流れるときのみ実現される。実際の試料では、長さが有限であり、粒界などの弱結合があるため、図 1-16 に示したような高さの低い複数の山が存在する捕捉磁束密度分布となり、最大捕捉磁束密度は $\mu_0 J_c a$ より小さくなる。

ここで、 J_c の超電導電流が円柱状試料の内部を同心円状に均一に流れているとすると、長さ l の試料の中心軸上の磁束密度 $B_T(z)$ は Biot-Savart の法則から求められ、

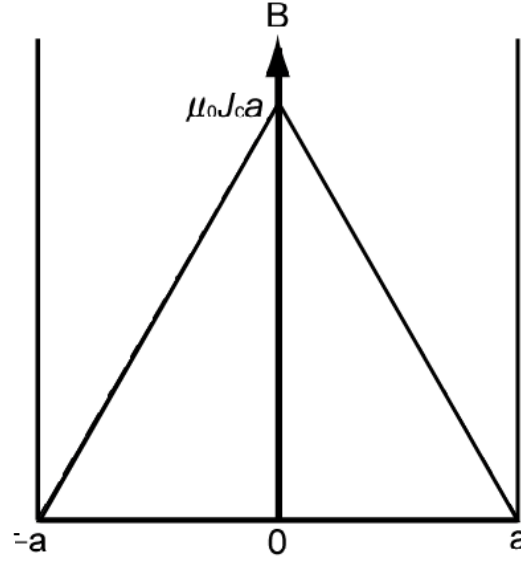


図 1-16 半径 a の無限円柱状溶融バルク体に捕捉された捕捉磁束密度分布

$$B_T(z) = \frac{\mu_0}{2} J_c \left[(z+l) \ln \frac{a + \sqrt{(z+l)^2 + a^2}}{z+l} - z \ln \frac{a + \sqrt{z^2 + a^2}}{z} \right] \quad (1.33)$$

と表される。 z は試料表面からの距離、係数の $1/2$ は z 軸に垂直な表面が存在することに起因する。特に試料表面 ($z=0$) では、

$$B_T(0) = \frac{\mu_0}{2} J_c a D\left(\frac{l}{a}\right) \quad (1.34)$$

となる。 $D(l/a)$ は形状因子であり、

$$D\left(\frac{l}{a}\right) = \frac{l}{a} \ln \left[\frac{a}{l} + \sqrt{1 + \left(\frac{a}{l}\right)^2} \right] \quad (1.35)$$

と表され、 $l/a \rightarrow \infty$ のとき、 $D(l/a) \rightarrow 1$ に収束する。これより、試料表面の最大捕捉磁束密度は $(1/2)\mu_0 J_c a$ であり、形状が扁平になるに従って減少することがわかる。

同一径の永久磁石とバルク高温超電導磁石（超電導結晶の塊であるバルク体を擬似的な磁石として用いたもの）の磁束密度分布を比較すると、永久磁石は全体にわたり均一な円錐台状であるのに対し、バルク高温超電導磁石は、前述したように円錐状になることが確認されている。

1-4 RE123 酸化物高温超電導体 (RE:希土類元素)

1-4-1 バルク高温超電導体

超電導体は大きく分けて、バルク体、線材、薄膜という形で応用される。ここでは本研究で用いたバルク体である $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Gd123)バルク高温超電導体についてその特徴を述べる。

1-4-2 高温超電導体の結晶構造

1957 年に発表された BCS 理論では、 T_c は

$$T_c = \left(\frac{4\eta\omega_0}{k_B} \right) \exp \left[-\frac{2}{N(0)V} \right] \quad (1.36)$$

で与えられる。但し、 η はプランク定数、 ω_0 はフォノンの振動数、 k_B はボルツマン係数、 $N(0)$ はフェルミ面近傍の電子濃度、 V は電子間の引力作用である。よって、 T_c を上げるためには、 $\eta\omega_0$ 、 $N(0)$ 、 V のいずれかの値が大きい物質を探せばよい。ここで、 $\eta\omega_0$ はフォノン一個のエネルギーに相当するもので、 $N(0)$ は、フェルミ面近傍の電子濃度であるが、これらを大きくすることは困難であった。そこで、 V 、すなわち電子間の引力作用について考えてみる。BCS 理論において、 V は電子とフォノンの相互作用によって得られる引力である。従って、格子と電子の相互作用による結合力が強いものを選択すればよいことになる。しかし、格子と電子の相互作用が強すぎると、電子が格子に捕らえられて動けなくなり、絶縁体となってしまう。このため、電子とフォノンの相互作用では限界があると考えられた。

高温超電導体の歴史の中で Bednorz と Müller は何らかの方法で格子に捕らえられている電子が動くことができるようになれば、大きな相互作用を得ることができ、絶縁体が高温超電導体になる可能性を考えた。この発想から、絶縁体の典型である酸化物の検索を開始した結果、 BO_6 の酸素八面体を有する材料を探索する過程で、ペロブスカイト構造をとる LaCuO_3 にたどりついた。ただし、解析の結果、実際に合成されていた超電導体は $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ であった。これは、論文で発表され、東京大学の田中昭二等によって確認された。その翌年の 1987 年に、Wu [10] らによって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が発見され T_c が液体窒素温度 (77 K) を超え、92 K になったことで更に探索が盛んに行われた。現在、発見されている高温超電導体をみても、その多くに Cu と O が入っており、さらに Cu の 3d 軌道と O の 2p 軌道のエネルギーレベルが非常に近いということが必要である。そのため、図 1-17 に示すような、超電導を担う CuO_2 面とそこにキャリアを供給するブロック層の層状構造となっている。ブロック層には一般に希土類元素やアルカリ土類元素が入る。この銅酸化物の特徴は、 CuO_2 面の秩序を乱さずにこの面にキャリアをドーピングできる点にある。超電導そのものは秩序のある状態であり、銅酸化物では超電導の秩序を乱さずに、距離的に離れたブロック層の電荷バランスの調整で、超電導の担い手であるキャリアが注入されるという絶好の条件が備わっている。つまり、層状銅酸化物は高温超電導体にとってこの上ない条件である。ここで、本研究に用いた高温超電導体 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の構造を図 1-18 に示す。RE-Ba-Cu-O の高温超電導体もこの結晶構造である。高温超電導体の多くはペロブスカイト構造と類似構造をとるが、この $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ も同様である。ペロブスカイト構造では Cu イオンを中心に六配位する O イオンの正八面体が頂点を共有しながら三次元方向に連結するのに対し、本構造においては、Gd イオンを含む面の O が欠けている。さらに、Ba イオンを含む面に挟まれた Cu イオンを含む面の O も欠けている。このような構造を酸素欠損ペロブスカイト構造という。また、 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ も模式化すると層状構造をとることが分かり、これが超電導特性に異方

性をもたらす原因ともなっている。

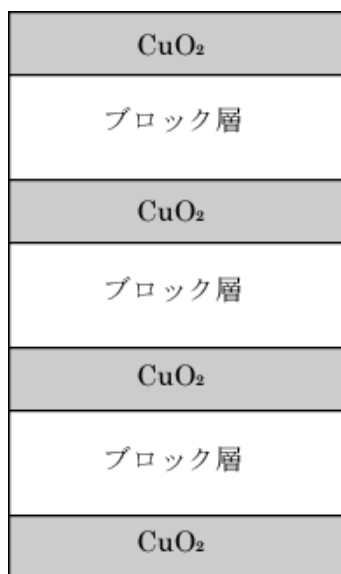


図 1-17 高温超電導体の基本構造の模式図

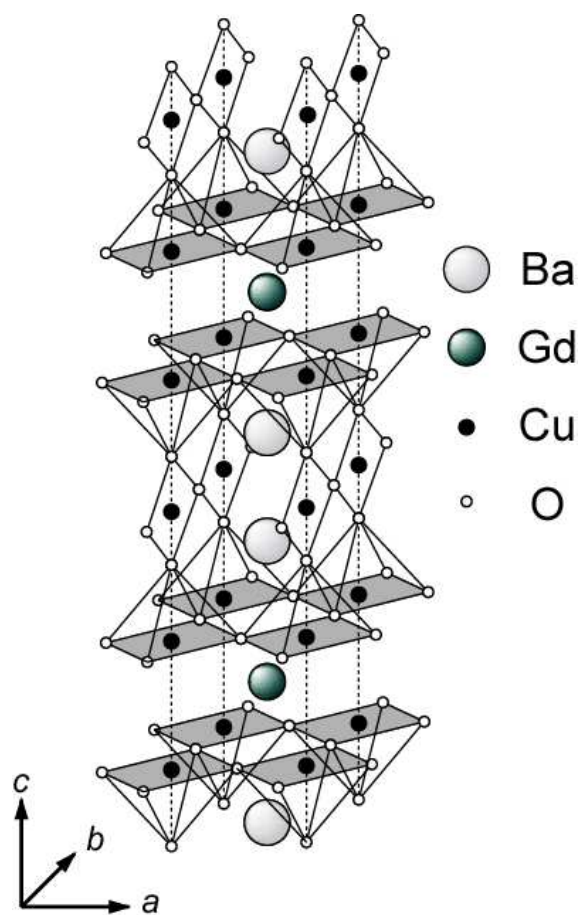


図 1-18 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の結晶構造

1-4-3 バルク超電導体作製プロセス

Gd-Ba-Cu-O 系などの高温超電導体の製造方法は、発見当初、通常のセラミックと同様に焼結法が広く用いられていた。これは、組成比を制御した原料粉（酸化物や炭酸塩など）を混合し、適当な温度で仮焼して炭酸などを除去したのち、ペレットなどの形状に成型して、再び適当な温度で焼結する方法である。比較的簡単な手法であり、形状を自由に換えられるなどの利点がある。また、高温超電導体においては、焼結試料で簡単に電気抵抗ゼロが確認できた。しかし、その臨界電流密度は低く、実用化には遠く及ばなかった。これは、合成された焼結体が多結晶であることが原因であった。さらに、多くの欠陥や結晶粒界が弱結合となって超電導結合を弱めるという高温超電導体特有の性質があった。

このような経緯から、高い臨界電流密度を示し、大きな捕捉磁束密度を有するバルク体を作製するには以下のような課題がある。

- ・ 結晶配向性
- ・ 緻密化
- ・ 単結晶の作製
- ・ 有効なピン止め点の導入

以下に述べる溶融法はこれらの課題を満たす作成方法として開発されたものであり、様々な改良を重ねた結果、現在までに実用化レベルの臨界電流密度を持つ大型バルク超電導体の作製が可能となった。

MTG法 [16]

MTG (Melt Textured Growth) 法は、Y-Ba-Cu-O の焼結体を123相の融点以上に加熱して溶融させ211と液相に分解し、温度勾配下で徐冷し結晶成長させる方法である。この手法によって緻密かつ結晶粒の配向した組織が得られた。これにより高 J_c 化に対する最大の問題であった粒界での弱結合が大幅に改善された。しかし、77 K、1 Tでの J_c が4000 A/cm²程度であり、実用には十分な値でなかった。これは析出した211 相が数 10 - 100 μm と大きく、ピン止め点として有効に働かなかったことと、211 相が偏析し123 相の割合が極端に少ない領域であったことが原因であった。

MMTG法 [17]

211 相と液相が共存する溶融状態では、温度が高いほど211 相は早く粒成長し、結果的に凝固組織中に粗大な211 相が残留することになる。これを改善したのがMMTG (Modified Melt Textured Growth) 法である。この方法は溶融状態で123 相を211 相と液相に分解させた後、直ちに123 相の融点直上まで急冷し、そこから徐冷することによって211 相の液相中での粒成長を抑制した。その結果、凝固組織中の211 相を数 μm 程度まで小さくすることができた。

QMG法 [18][19]

QMG (Quench and Melt Groth) 法はMTG 法を基として、より試料を緻密化させようとしたものである。ここで、Y123 系を例にとり、手順を示す。Y-Ba-Cu-O の仮焼粉または焼結体を、 Y_2O_3 と液相

の共存安定領域 (1200～1400 °C) に白金坩堝中で加熱し、半熔融状態から銅製のハンマーなどを用いて急冷する。このとき、 Y_2O_3 が球状で微細に分散した組織が得られる。この試料を211 相と液相の共存安定領域 (～1100 °C) に再加熱し、 Y_2O_3 を核とした第一段階包晶反応により、針状の微細な211 相を析出させる。溶液中には211 相の粒成長を抑制する働きをもつ白金が坩堝から熔融しており、211 相は液相中で粗大化しにくい。この試料を大気雰囲気中で徐冷することにより、第二段階包晶反応によってRE123 超電導相結晶を連続的に成長させる。このとき、123 相中に微細な211 相粒子が分散する。このように作製された試料では77 K、1 Tにおいて $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の高い J_c が得られている。しかし、欠点として Y_2O_3 の分散、さらに211 粒子の分散が試料全体にわたっていないため比較的局所依存の強い超電導特性を有することがある。

MPMG法 [20]

MPMG (Melt Powder and Melt Growth) はQMG 法を改良したものである。 Y_2O_3 との液相の共存安定している状態から急冷した試料を、粉碎、混合、プレス成型し試料全体に Y_2O_3 を均一に分散させ、その後QMG 法と同様に半熔融熱処理を施す方法である。これにより微細な211 粒の123 相内への均一分散が可能となり、 J_c は77 K、0 Tにおいて $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、1 T で $3.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ まで向上した。またこのMPMG 法では成型時に任意の形状に制御が可能であり、試料全体にわたって均一な超電導特性が得られるとしている。

以上のような熔融法の進展により、123 相内に211 相を微細かつ均一に分散させて有効なピン止め点を導入することが可能となり、Y-Ba-Cu-O 系バルク体において実用レベルの J_c が得られるようになった。

OCMG法 [21-24]

イオン半径の大きい希土類元素RE (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd) を含むRE-Ba-Cu-O 系材料では、大気中で熔融法によりバルク体を作製するとREイオンの一部がBa イオンを置換して $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ 型の固溶体を形成し、 T_c が低下することが知られており、実用化には不向きな材料と考えられてきた。しかし、これらの系を低酸素分圧下で熔融凝固を行うと、RE-Ba 置換が抑制されY 系よりも高い T_c をもつバルク材料を作製することができる。このような方法をOCMG (Oxygen-Controlled Melt Growth) 法と呼んでいる。この固溶型のRE-Ba-Cu-O 系においてもY 系で開発されてきたプロセス技術を適用することが可能であり、実際に種結晶を用いた温度勾配下での熔融法により、大型のバルク体が合成されている。

TSMG法 [25][26]

バルク材料の実用化には結晶方位がそろった大型のバルク体を作製することが必要である。包晶温度がY-Ba-Cu-O よりも高いSm-Ba-Cu-O や Nd-Ba-Cu-O を種結晶に用いるとエピキシャル成長が起こり、結晶配向した大型バルク体を作製することができる。この種結晶を用いて結晶成長を行う方法はTSMG (Top-seeded melt-growth) 法と呼ばれ、試料 (前駆体) を加熱する前にあらかじめ試料表面に種結晶を置くCold-seeding法と試料を熔融後に種結晶を付着させる Hot-seeding 法の2 種類に分けられる。

Cold-seeding 法は作製プロセスが簡略化できる利点があるが、試料を分解熔融させる温度を種結晶の熔融温度よりも低く設定しなければならないために、試料の熔融に長時間を要し、種結晶と試料が反応して種結晶が熔融してしまうという問題があり、大型のバルク体の作製や高融点の材料の作製に

は不向きである。それに対し**Hot-seeding** 法は比較的高温で試料を完全に熔融させた後に、融点付近まで温度を下げ、種を付着させる方法であり、種付けの方法に工夫が必要であるが、大型で良質のバルク体を製作することができる。

PDMG法 [27] [28]

Y-Ba-Cu-O 系超電導体をMPMG 法で製作する際Ptの坩堝を用いた結果、他の作製法で作製したものに比べ211相の粒径が小さいことが明らかにされた。以来、Pt 添加によって211 相を微細に分散させることが出来るPDMG (Platinum Doped Melt Growth) 法が熔融法の主流となっている。

Pt 添加による211 相の微細化はPtが211 相の核生成サイトになる、Pt が211 相のオストワルド成長を抑制するという二つの考え方があり、現在のところ両方効果があると考えられている。

Ag 添加の効果 [29] [30]

バルク超電導体は一般的に機械強度が低く、応用システムによっては機械強度の改善が必要である。RE 系バルク超電導体の機械強度を改善する方法の一つとして、Ag 添加が有効である。一方で、Ag はピン止め点としても有効である。熔融法で作製した超電導体は結晶成長後の冷却過程で生じる熱応力などにより母相中に多くのクラックが発生する傾向がある。クラックはバルク体内に流れる超電導電流を阻害し、磁気特性を低下させる弱結合として働いてしまう。そこで、Ag を添加することでAg を試料中に金属のまま分散させることにより、応力や歪みを吸収してクラックの生成を抑制し弱結合の問題を改善することができる。超電導体内に取り組み込まれたAg はその部分がピン止め点として機能する。

小傾角粒界の影響

熔融成長した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (RE:希土類元素) バルク超電導体は単一の種結晶からファセット成長をしているので4 つの a 軸成長領域と1 つの c 軸成長領域がある。成長領域はGroth Sector (以下GS)、成長領域境界Growth Sector Boundary (以下GSB) と呼ばれている(成長領域境界には様々な名称がある (図 1-19)。本論文ではGrowth Sector と呼ぶことにする)。そのため結晶の異方性が強く組織が場所ごとに違うので超電導特性が場所によって依存する。GS には多数のサブグレインが存在し、小傾角粒界となっている(図 1-20 参照)。Y-Ba-Cu-O バルク体におけるこれまでの研究から、一般にズレ角が 15° を越えるような粒界は弱結合となることがわかっている [31]。一方、サブグレインなどの小傾角粒界は弱結合とならないと考えられてきたが、近年、磁気光学測定法により、小傾角粒界でも高磁場下においては弱結合となると報告がされている[32]。さらに小笠原らの研究では、サブグレインのズレ角が大きいGS を有するバルク材においては、 J_c が高磁場下で低下することが報告されている [33]。サブグレインのズレ角は第2 粒子の粒径、濃度が大きいほど大きくなる傾向がみられ、これは成長界面における不安定性がサブグレインの生成の原因であると考えられている。

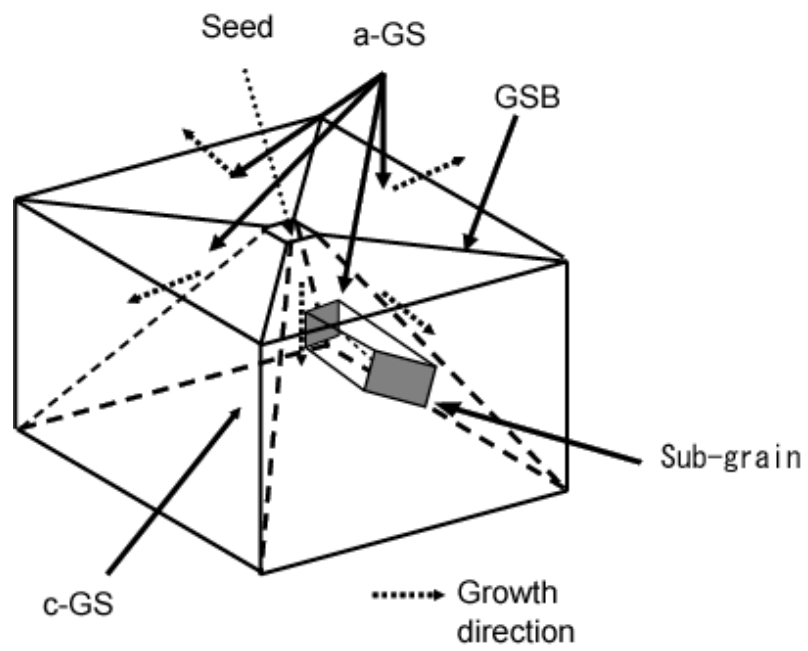


図 1-19 サブグレイン生成図（種部から離れるほど大きさもズレ角も大きくなる）

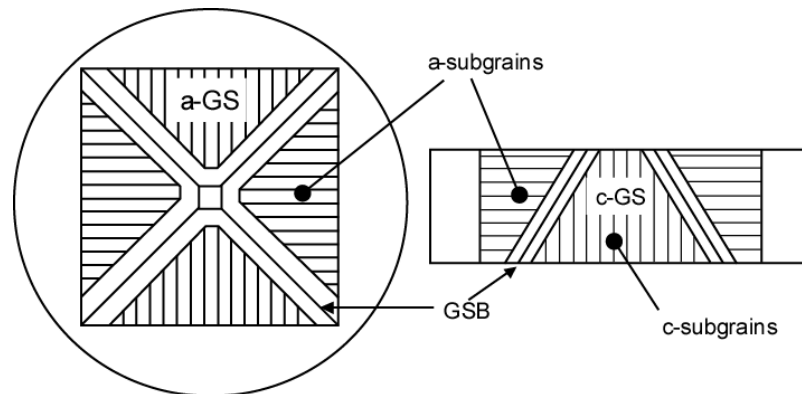


図 1-20 バルク成長領域図

1-5 バルク超電導体と超電導線材について

超電導体は大きく分けてバルク、線材、薄膜という形で応用される。このうちバルク超電導体、超電導線材は疑似永久磁石および電磁石として実際に磁石応用されている。

超電導線材は、ワイヤ状の細長い形状に加工することで作製でき、超電導コイルなどへ応用可能な線材として使用することができる。希土類系の超電導線材の構造は、線材の機械的強度を受け持つ基板材、基板材と超電導層との反応を抑制するための中間層、超電導電流を担う超電導層、そして超電導層を保護するための安定化層からなる層状構造であり、多くの複雑な成膜工程を経て製造される。線材の電通特性は、超電導層の結晶方位を二次元的にどれだけ揃えて形成できるかに依存する。

バルク超電導体は超電導体のピン止めの性能を最大限に活用したもので、バルク超電導体に磁束を捕捉させて、バルク超電導体自体が外部に磁場を与えて磁石として振舞うことを利用したものである。この磁石は市販されているいわゆる永久磁石とは、原理が全く異なる。線材を巻いてコイル状にした物とは違い、バルク超電導体は着磁過程を経れば一般的な永久磁石と同様に、外部から電源を常に供給しなくともよい。

臨界電流密度特性はバルク超電導体と比べて、線材の方が 10 倍以上高い臨界電流密度を示す (図 1-21)。線材はその高い通電特性のため、線材を巻いてコイル状にした場合、高い磁束量を示す。しかし、より高い磁束量を示すためには、線材をたくさん巻く必要があり、コイル形状が大きくなる問題がある。一方で、バルク超電導体の特徴は、線材よりもバルク超電導体は密に超電導組織が存在しているため、バルク磁石の大きさの領域に強い磁場を発生させることができる。機器応用を目指す場合、バルク超電導体を改質し、臨界電流密度特性を向上させることでコンパクトな領域に増大した磁束密度を示すことができ、その材料を搭載した機器はコンパクトにすることができる。

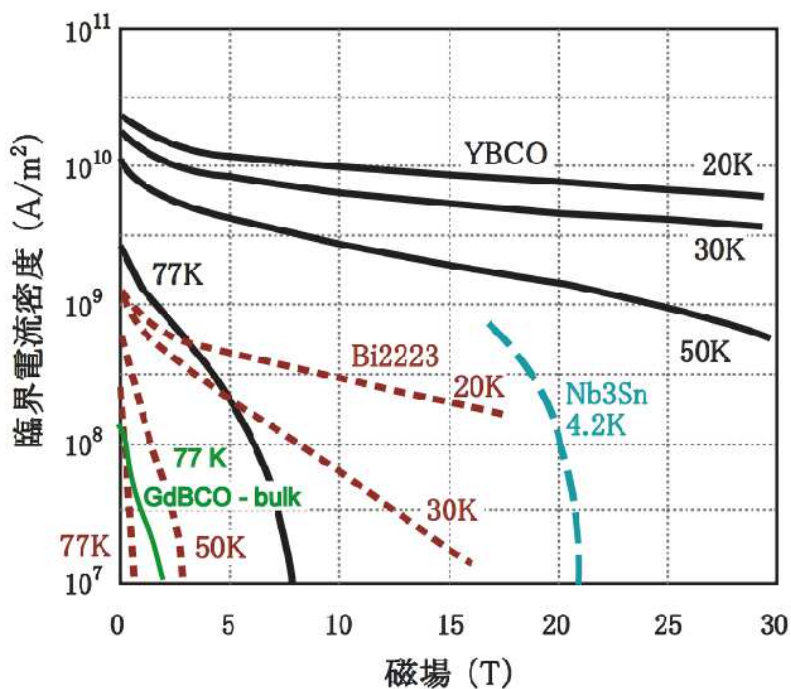


図 1-21 YBCO のバルク超電導材料と超電導線材の J_c -B 特性比較 [34]

1-6 超電導体の着磁

超電導体の着磁方法として2種類ある。定常磁場着磁法とパルス着磁法である。本研究では定常磁場着磁法を採用した。

1-6-1 定常磁場着磁法

定常磁場による着磁方法はFeild cooling (以下 FC) とZero-Feild cooling (以下 ZFC) の二種類ある。FC 法は、始めに冷却されていない超電導体に静的 (定常) な磁場を印加する。このとき、超電導体は常磁性であるので印加した磁場は超電導体を貫通する。この状態で超電導体を臨界温度以下まで冷却し磁束をピン止め点に捕捉させて超電導体を磁化させる。図 1-22(a) にFC 法の磁束密度分布の模式図を示す。FC 法では超電導体を磁化させるために H_a の印加磁場が必要である。

ZFC 法は、超電導体をゼロ磁界中で臨界温度以下に冷却して超電導状態にし、その後静磁場を印加する。磁場は超電導の縁より内部に侵入していく。図 1-22(b) に磁束密度分布の模式図を示す。この場合、浸入した磁場は超電導体の表面近傍でピン止めされるため、超電導体をすべて磁化させるには、経験的に最低 $2H_a$ の印加磁場が必要である。

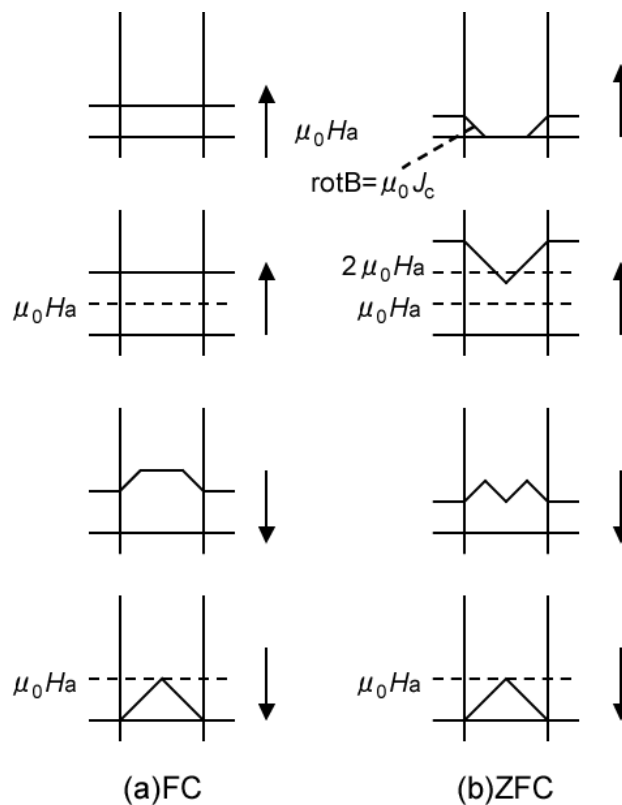


図 1-22 捕捉磁束密度分布の模式図

1-7 超電導体への試み

高温超電導の発見以来、様々な試みは商業的応用のために超電導体の臨界電流密度 J_c を強化して、臨界温度 T_c を最大限に高めることを目的として行われてきた。高温超伝導体において高 J_c を達成するには効果的な磁束ピン止めが必要である。ピン止めは超電導体の材料不均一化や微細構造欠陥によって自然に起こるが、物質の添加で人工のピン止め点を生成させることによって増大させることができる [35]。近年、金属と非金属要素を含む様々な添加、 $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) や $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_5$ (RE2411) の粒子のような絶縁粒子とその他の非超電導体粒子が、溶融成長バルク超電導体中のピン止め点として効果的である第二相粒子として一般的に使われた [36]。その人工的なピン止め点の添加により、磁場下において第 2 ピーク効果が J_c -B 特性で観察され、その効果によって 77 K で高い捕捉磁束密度を示す (Nd-Eu-Gd) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超電導体が得られた [37]。さらに、高温超電導体の短いコヒーレンス長 (77 K 以下の温度で RE123 に対して 2 - 4 nm) のために、第二相粒子は増加し、磁束ピン止め点としてはたらき、 J_c の向上につながった [38]。添加物の大部分は磁束ピン止めを強化する人工ピン止め点として効果的に作用し、バルク体または薄膜の超電導性能を向上できる。

最近では、磁気と超電導の相互作用に対する関心が増えており、超電導体の J_c を向上するための機構間の磁気相互作用に重点的に取り組まれてきた [39]。加えて、「磁気ピン止め」の概念は長年にわたって研究されてきており [40]、実用的な高温超伝導体の J_c を向上させられる手段として近年進められてきた。この概念は、超電導体内に強磁性粒子またはナノロッドを取り入れることによって最も効果的に得ることが期待される [41]。超電導と強磁性材料の共存は多大に注目されており、磁性粒子を導入することによって磁束ピン止め効果を強化できる可能性がある。多くの研究では、磁気と超電導渦糸格子との相互作用がピン止めを強化するもう一つ的手段として働いているのではないかと、唱えられてきました。この根拠は超電導薄膜上で生成、もしくは、蒸着された磁気配列の様々な実験に対して基づけられたものである [42]。そして、添加する磁性粒子の磁性特性として比透磁率や飽和磁束密度の大きい材料がピン止めを強化し、 J_c を向上させた [43]。しかし、バルク超電導体に含まれる磁気材料が超電導体にミクロな状態でどのように影響しているのかは明らかにされていない。

第2章 実験方法

2-1 はじめに

本章では、本研究における **Gd123** バルク超電導体の試料作製の方法、磁化測定方法、捕捉磁束測定方法、微細構造観察方法、粉末 X 線回折法について述べる。

2-2 バルク高温超電導体の作製法

図 2-1 に試料であるバルク超電導材料を作成のためのフローを図示する (Top-seeded melt-growth 法)。① 出発原料として計りを用いて規定量秤量する。② その後混合粉末を均一化するために混合し、③ プレスによりペレット状に成型する。④ ペレットを炉に入れて種結晶を用いた熔融結晶成長により単結晶のバルク体を作成する。得られたバルク酸化物は、⑤ 酸素アニールと呼ばれる酸素気流中における $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の温度での長時間熱処理を施すことにより、その超電導化を図っている。

熔融結晶成長の方法として図 2-2 にマッフル炉の内部構造とペレット・ $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系 (Nd123) の種結晶 (Seed) の配置を示す。本研究では TMSG 法にて試料が作製された。熔融時に流出する液相によって汚染されるのを防ぐため Al_2O_3 製のプレートが炉内中央に設置し、 Al_2O_3 と前駆体の反応を防ぐため ZrO_2 の棒を間に置いた。熔融成長のための熱処理パターンを例を図 2-3 及び表 2-1 に示す。前駆体を炉の中に準備したあとに、炉の温度を前駆体の分解温度以上まで加熱し、最大維持温度 (T_{max}) で一時間保持した。完全に分解した後、温度を徐々に下げて種付け温度 (T_{seed}) にて Nd123 の種結晶を前駆体中心に設置する。その後、結晶成長開始温度まで急冷し、ある温度の温度勾配をつけて徐冷することにより、結晶成長させる。

図 2-4 に酸素アニールの熱処理パターンを示す。熔融成長させたバルク超電導体 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は、酸素量が $y = 6.1 - 6.4$ 程度の材料であり超伝導は発現しない。このバルク体を超電導体化するためには、酸素量を $y = 6.9$ 程度まで上げる必要がある。酸素アニールは横型管状炉を用いて、純酸素雰囲気中で行う。

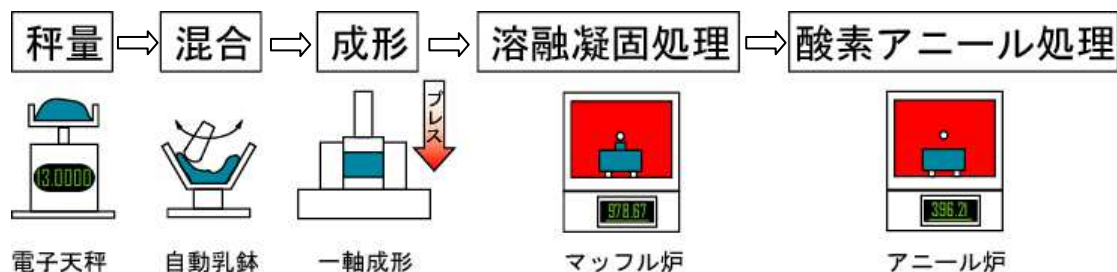


図 2-1 試料作製フローチャート

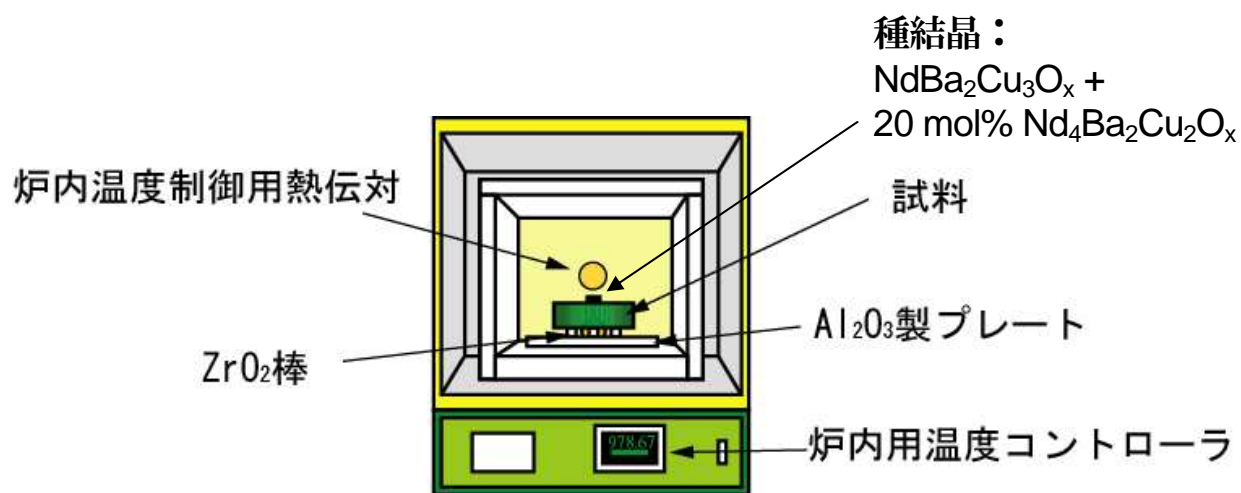


図 2-2 マッフル炉

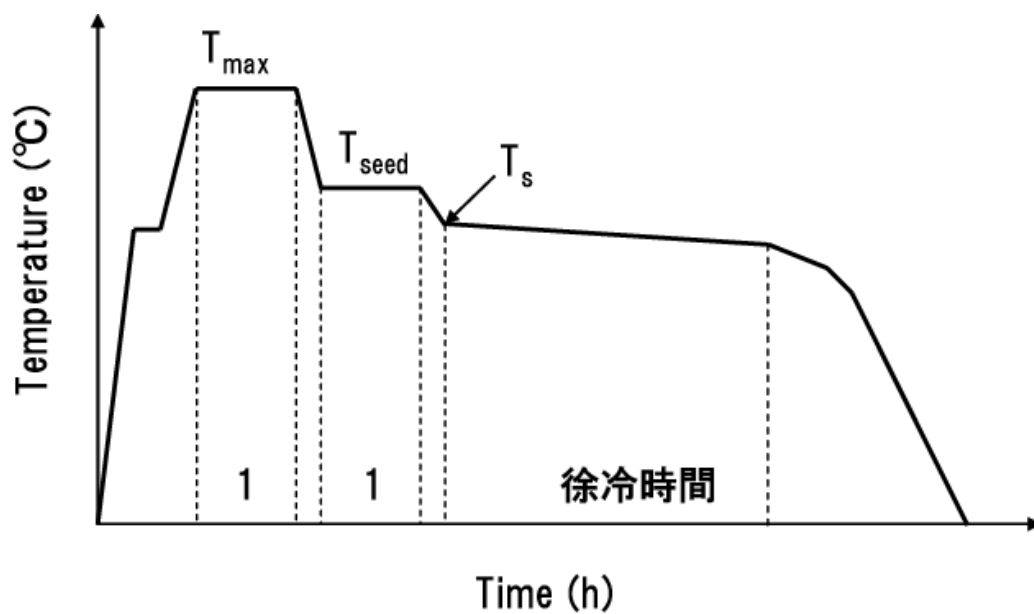


図 2-3 熱処理パターン図

表 2-1 Hot-seeding の熱処理条件表

	最高保持温度	種付け温度	徐冷温度開始温度	徐冷速度	徐冷時間
	$(T_{\text{max}})[^{\circ}\text{C}]$	$(T_{\text{seed}})[^{\circ}\text{C}]$	$(T_g)[^{\circ}\text{C}]$	$[^{\circ}\text{C}/\text{h}]$	$[\text{h}]$
試料	1100	1020	1010	0.3	100

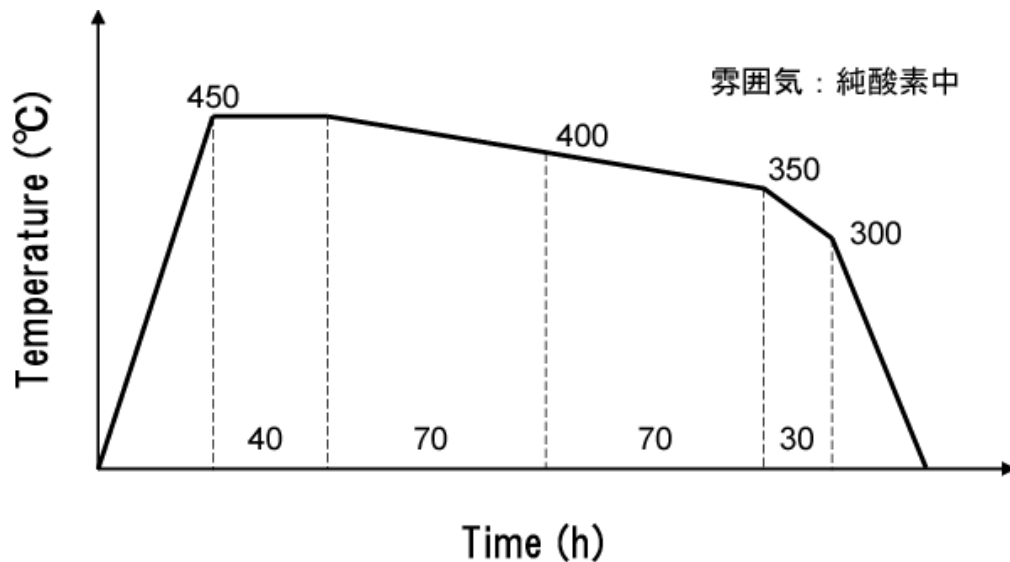


図 2-4 酸素アニール処理の熱処理パターン図

2-3 基本特性の評価法

2-3-1 磁化特性の評価

酸素アニール後の試料は、それぞれの試料において磁化率を調べた。磁化測定はQuantum Design 社の超電導量子干渉素子 (Superconductive Quantum Interference Device:SQUID) 磁束計MPMS を用いて測定した。SQUID 磁束計の概略図を図2.12 に示す。測定可能な温度領域は1.9 K - 400 K であり、最大印加磁場は5 T である。

磁化率の温度依存性は、磁場中冷却 (Field-Cooling: FC) で測定し、 T_c を決定した。磁場はc 軸に平行に印加し、印加磁場は10 Oe である。

臨界電流密度 J_c の磁場依存性は、磁化率の磁場依存性(ヒステリシス曲線) から、Extended-Bean モデルを用いて以下の式で算出した。測定は77 Kで磁場をc軸に平行に印加した。

$$J_c = 20 \times \frac{\Delta M}{a \left(1 - \frac{a}{3b} \right)} \quad (2.1)$$

ここで $\Delta M [\text{emu} = \text{cm}^3]$ は磁化ヒステリシスでの増磁過程と減磁過程の磁化の差であり、a 及びb (a < b) は測定試料の磁場に対して垂直な断面の長さ (単位: cm) である。

SQUIDによる磁化測定用の試料として、図 2-5 に示すようにバルク体から $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ のab 面が最大面積となるようにA1 (種結晶直下)との場所から切り出した。これはバルク体の場所依存性を観測するためである。

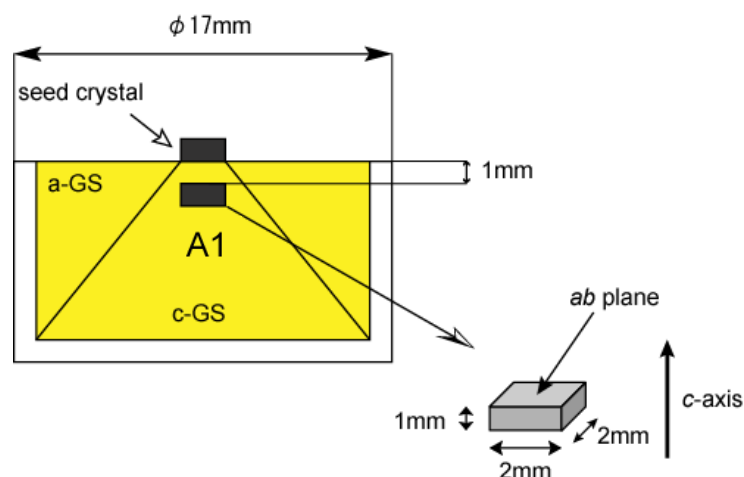


図 2-5 磁化測定用試料の切り出し位置・寸法図

2-3-2 着磁特性の評価

本研究では定常磁場着磁法を採用した。この方法はバルク超電導体に対して均一な磁場を印加して磁化するため、バルク超電導体の超電導特性を観測するのに適している。

2-3-2-1 定常磁場着磁システム

本研究で用いた定常磁場発生システムは、直径 300 mm の室温ボア内に最大 5 T の磁場を発生できる超電導マグネット、励磁用電源装置、GM 冷凍機を主たる構成要素としたジャパンマグネットテクノロジー社製超電導マグネットシステムである（図 2-6）。着磁には磁場印加後にバルク超電導体の冷却を行う Field Cooling 法を用いた。このシステムの主な構成機器の仕様を表 2-2 と表 2-3 に示す。



図 2-6 定常磁場着磁に用いた内径 300 mm の超電導マグネット写真

表 2-2 超電導マグネット本体部 仕様

型式	JMTD-5T300M-PC
形式	ソレノイド中空貫通型
室温中空貫通径	300 mm
超電導線材	銅被覆マルチフィラメント NbTi 超電導線材
中心磁場	0 - 5 T
磁場均一度	2 % 以内 (外径 100 mm × 10 mm 円筒内) 6 % 以内 (外径 200 mm × 20 mm 円筒内)

表 2-3 励磁用電源 仕様

型式	JMTPS904.5/PC/QD-IS1
出力電流	DC 0 - 90 A
出力電圧	DC 0 - ± 4.5 V
出力電流安定度	1×10^{-4} / hr
出力リップル	1×10^{-4} rms 以下(実負荷時)
掃引速度	60, 90, 120 min / 90 A 本研究では 120 min / 90 A で固定
圧縮機ユニット	
型式	CSW-71C
ヘリウム封入圧力	16.5 kg / cm ² G (室温)
運転圧力 サプライガス	21 kg / cm ² G
リターンガス	7 kg / cm ² G
入力電源	AC 3相 200 V 約 6.5 kVA (50 Hz)
冷凍機ユニット	
型式	RDK-408D
冷凍能力(50 Hz 入力時)	31 W at 40 K (1st. ステージ) 1 W at 4.1 K (2nd. ステージ)

2-3-2-2 捕捉磁束密度測定

作製したバルク超電導体の基本特性を把握するため、定常磁場磁場着磁による捕捉磁場分布の測定 (Field Cooling) を行った。捕捉磁束密度分布解析装置の概要図を図 2-7 に示す。はじめに試料に 1 T の外部磁場を印加し、液体窒素 (77.3 K) で 40 分かけて冷却する。そして外部磁場を取り去って 15 分後、ホール素子を 2 次元的に走査させてバルク体表面の捕捉磁場分布を測定した (図 2-8)。

測定に用いたホール素子は F. W. Bell 社製、BHT-921、検出部は直径 0.5 mm の円形、感度は 8 mV/mT、素子は全体が樹脂で覆われている。ホールセンサの測定電流は 100 mA であり、ホール電圧をデジタル電圧計で計測する。

試料との接触を避けるために、ホール素子をバルク体表面から 0.5 mm 離して走査させた。計測する磁場は z 成分であり、走査範囲は 30 mm × 30 mm の範囲で行う。走査ピッチは 1.0 mm である。

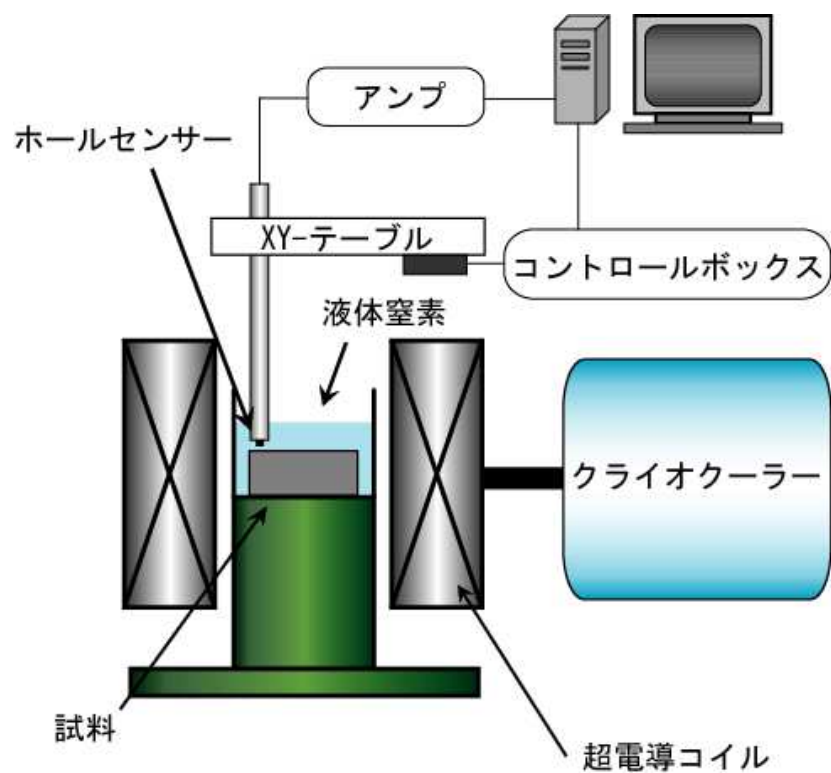


図 2-7 捕捉磁束密度分布解析装置の概要図

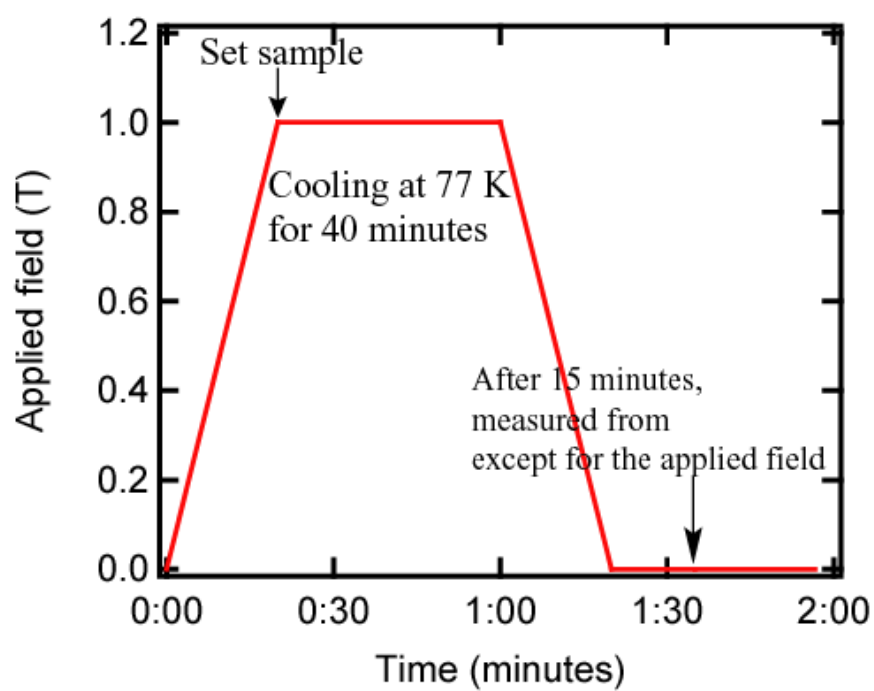


図 2-8 捕捉磁場測定スケジュール

2-3-2-3 粉末 X 線回折法

粉末 X 線回折 (XRD) 法はセラミックス、金属材料の相同定から結晶構造解析には必要不可欠の手法である。

粉末にした試料に X 線 (X-ray) を照射し、試料中の結晶面〔Crystal Face、Crystal Plane：原子の配列が作る仮想的な面であり、原子密度が高い〕から回折されるブラッグの法則 [44]〔X 線の波長と結晶面間隔のオーダーが近い場合に生じる回折現象から、波長と結晶面間隔の関係を示す式で表現される： $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$ | d ：結晶面間隔、 θ ：回折角、 λ ：X 線の波長、 n ：次数〕を満たす X 線の波長と強度を検出し、得られた結晶面間隔と強度の組合せを、既知のデータベースと比較することで、試料を構成する結晶質物質を特定することができる。その原理を利用して、Fe 系粒子を添加した Gd 系バルク超電導体の相の同定をするために、粉末 X 線回折測定装置 (マック・サイエンス社製) により行った。使用した X 線源は 18 kW 対陰極 Cu で、出力は 40 kV、200 mA で測定した。

2-3-2-4 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡は試料表面に細く絞った電子線を照射／走査して得られた信号をスクリーンに結像することで拡大像を得る。特徴は、光学顕微鏡と比較して焦点深度が二桁以上深いことから、広い範囲にわたってピントの合った立体的な像を得る事ができる点があげられる。しかし、対象物の表面形状は把握しやすいが、対象物の内部に関する情報は基本的に得られない。ただし、切断や研磨、破断などの方法で断面を出すことで内部観察も可能である。

通常、SEM 観察においては電子線照射によって試料表面で発生した 2 次電子を検出するが、この 2 次電子増においてコントラストが発生することがある。その要因として、試料の構成元素の違いがあげられる。ただし、一般に反射電子の放出は原子番号が大きくなるにしたがって増大するが、2 次電子の放出については必ずしも原子番号の順ではないことから、2 次電子像で明るい部位が暗い部位に比べて平均原子番号が大きいとは単純に結論できない点には注意が必要である。しかし、簡易的に組成差を評価する目的では、測定も簡便であることから有効な方法であり、特に、予め組成が分かっており、それがコントラストを生むような組成差であった場合には、例えば、層構成や膜厚評価など形状的な評価目的の場合には十分な機能であると言える。

この原理を利用して、試料内の結晶成長の構造や添加した第二相、Ag 等の分散の様子を観察するために東京大学物性研究所の走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5600 日本電子) を使用した (図 2-9)。



図 2-9 SEM, JSM-5600 の装置図

第3章 種々の Fe 系合金粒子を添加した Gd 系バルク超電導体

3-1 本章の目的

高温超電導体の臨界電流密度 (J_c) と捕捉磁束量 (B_T) の向上は大型機器の応用を考えた場合、大変重要である。一般的に、 J_c と B_T の特性を向上させるためには超電導母相に人工的なピン止め点を点在させることが有効的である。先行研究において、Gd-Ba-Cu-O バルク超電導体に対して Fe-B 軟磁性合金粒子を添加することによる効果を研究してきた。そのバルク体の J_c は約 3 T 以下の外部磁場下において向上することが分かった [7-8]。そのため、軟磁性粒子がピン止め点の新たな候補であると期待される。しかしこの効果が Fe-B 合金の元素、もしくは磁性による効果が影響しているのがまだ判明していない。

本研究では、Fe を含む合金がバルク超電導体に対してどのような影響を及ぼすのかを研究するため、Fe を含む種々の合金 (Fe-Ni, Fe-Ga, Fe-Si, Fe-Si-Al) をバルク超電導体にそれぞれ添加し、Fe 合金添加バルク超電導体の臨界電流密度、捕捉磁束量、微細構造の観点から考察する。

3-2 実験方法

3-2-1 本研究で使用した添加 Fe 系合金粒子

本研究で使用する添加磁性粒子は Fe-Si (平均粒径 10 μm)、Fe-Al-Si (平均粒径 9 μm)、Fe-Ni (平均粒径 10 μm)、Fe-Ga (平均粒径 10 μm) の 4 種類である [43-44]。磁性ピン止め効果の概念から、比較的に透磁率の高い材料を選定した。

3-2-1-1 Fe-Si(鉄-シリコン、佐竹金属工業)

Fe-Si 系合金は純鉄に比べて磁気特性が良いため工業上その応用が極めて幅広い。今日で使用されている電気機器の大部分に約 4.5 % 以下の Si を含んでいる。比較のベースとして Fe_{96.5}-Si_{3.5} を選定した。

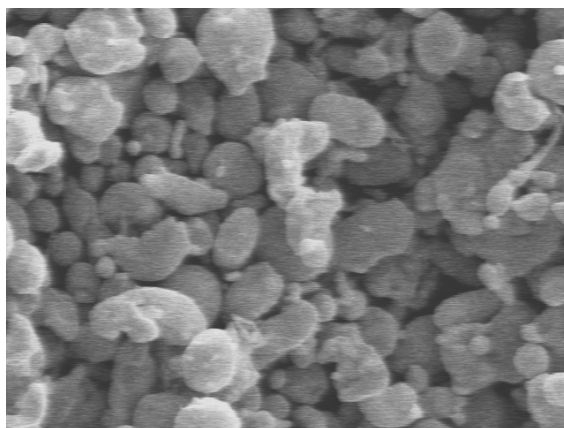


図 3-1 Fe-Si 合金粒子の SEM 像 (倍率×500)

3-2-1-2 Fe-Si-Al(センダスト、佐竹金属工業)

Si 約6 – 11 %, Al 約4 – 8 %の範囲のものは特に大きな初透磁率を示し、電磁捲線装置の磁性コアや、耐久磁石の極片、一般磁気回路用ヨーク等の材料として非常に優秀である。その上、材料として脆弱にして粉碎しやすいため、粉磁性心 (Magnetic dust core) の磁性材料 として特に優秀である。この合金は仙台 (Sendai) にて発見されダスト状で良い特性を有するため、センダスト (Sendust) という名称となった。センダストの代表的なものとして (Si = 9.62 %,Al = 5.38 %) の合金用いた。

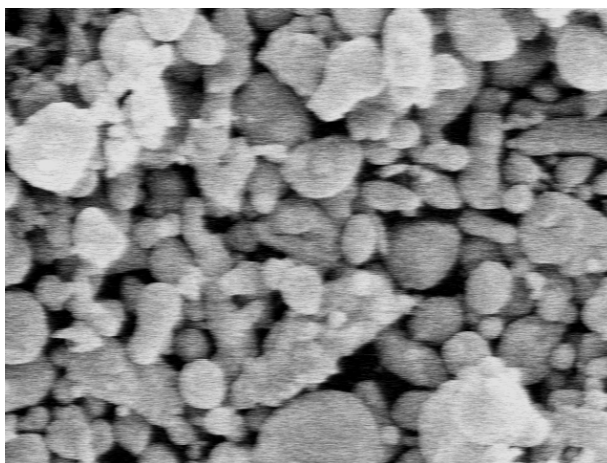


図 3-2 Fe-Al-Si 合金粒子の SEM 像 (倍率×500)

3-2-1-3 Fe-Ni(パーマロイ、佐竹金属工業)

Ni を35 – 80 %含むFe-Ni系高透磁率合金である。通常、継電器、チョークコイル、磁気ヘッド、各種変成器などに広く使用されている。今回はFe₅₀-Ni₅₀を使用した。これは強冷間圧延を行った後、約1050 °Cで再結晶を行わせ、立法体組織になる。この磁化曲線は角形ヒステリシスを示す。

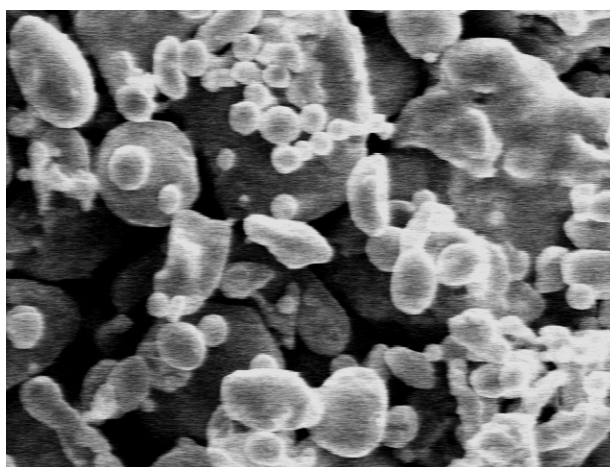


図 3-3 Fe-Ni 合金粒子の SEM 像 (倍率×500)

3-2-1-4 Fe-Ga(鉄-ガリウム、豊島製作所)

10 数年前にFe-Ga 合金の磁歪は純鉄よりも1桁大きいと見出された。磁場駆動アクチュエータなどに応用されようとしている。この合金は加工性がよく安価で、且つキュリー温度は700℃は下回らないので、広い温度範囲でその大きな磁歪を活かした応用ができる。今回はFe₅₀-Ga₅₀を使用した。

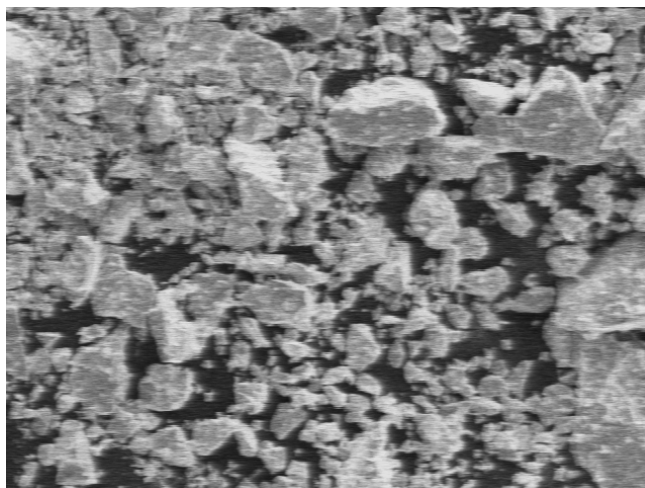


図 3-4 Fe-Ga 合金粒子の SEM 像 (倍率×500)

これらの材料における磁性特性及び粒径の関係を示した表を表 3-1 に示す。そして、磁性材料を第二相のピン止め点として添加した。

表 3-1 Fe 系合金粒子の磁性及び融点の性質

粒子の組成	Fe _{96.5} -Si _{3.5}	Fe ₈₅ -Si _{9.62} -Al _{5.38}	Fe ₅₀ -Ni ₅₀	Fe ₅₀ -Ga ₅₀
平均粒径 (μm)	10	9	10	10
初透磁率	1000	30000	-	-
最大透磁率	30000	120000	70000	100
飽和磁束密度 (T)	2	1.1	1.43	-
保磁力 (A/m)	24	1.6	-	-
酸化(℃)	1020	1090	750	920
融点(℃)	1370	1380	1500	1450

3-2-2 前駆体の作製

GdBa₂Cu₃O_{7-y} 粉末 (豊島製作所(株)製) と Gd₂BaCuO₅ 粉末 (豊島製作所(株)製) を Gd123:Gd211=10:4 (モル比) の割合で秤量し、Pt (石福金属興業(株)製) を 0.5 wt%、Ag₂O (同和鉱業(株)製) を 10 wt% 添加した。そして今回新たな添加物として、Fe-Si、Fe-Al-Si、Fe-Ni、Fe-Ga の添加量を表 3-2 の様に変えて添加した。この混合粉を Al₂O₃ 乳鉢で、手動と自動あわせて 6 時間混合した。その後、φ 20 mm の金型を用いて一軸方向プレスで約 19.6 MPa の圧力で成型を施したものを前駆体とした。成形後の前駆体のサイズは φ 20 mm、厚さ 9 mm である。

表 3-2 Fe 系合金粒子の添加量

添加粒子		添加量 (mol%)			
Fe-Si	0	0.2	0.4	0.6	
Fe-Al-Si	0	0.2	0.4	0.6	
Fe-Ni	0	0.2	0.4	0.6	
Fe-Ga	0	0.2	0.4	0.6	

3-2-3 溶融凝固処理

溶融法による試料作成はマッフル炉を用いて行った。溶融時に流出する液相によって炉内が汚染されるのを防ぐため Al₂O₃ 製のプレート炉内中央に設置し、Al₂O₃ と前駆体の反応を防ぐため ZrO₂ の棒を間に置いた。

溶融凝固処理の手順として、前駆体を前述した電気炉内にセットして包晶分解温度以上に加熱し、最高保持温度 (T_{\max}) で 1 時間保持し溶融させた。その後、種付け温度 (T_{seed}) まで下げ温度が安定したところで、Nd123 を種結晶として c 軸が垂直になるように前駆体中央に置いた。その後、結晶成長開始温度 (T_g) まで急冷し、0.25 °C の温度勾配をつけて徐冷することにより、結晶成長させる。その時の熱処理パターンを図 3-5 と表 3-3 に示す。図 3-6 の試料の融点の結果より、どの合金粒子を添加しても前駆体の融点 (T_p) は約 1005 °C 程度であり、変化はなかった。そのためこの時の結晶成長開始温度は、 $T_g = T_p + 5$ °C と決定した。

ここで用いた種結晶の Nd123 の組成は、NdBa₂Cu₃O_{7-y} + 20mol% Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ + 0.5wt.%Pt である (図 3-7)。

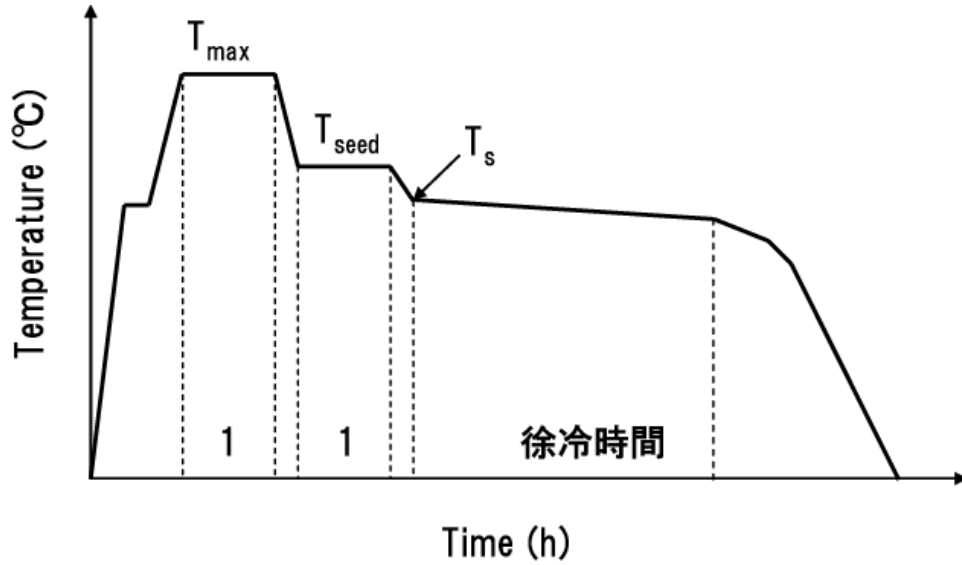


図 3-5 熔融成長の熱処理パターン

表 3-3 Hot-seeding の熱処理条件表

	最高保持温度	種付け温度	徐冷温度開始温度	徐冷速度	徐冷時間
	(T_{\max})[°C]	(T_{seed})[°C]	(T_g)[°C]	[°C/h]	[h]
試料	1100	1020	1010	0.25	100

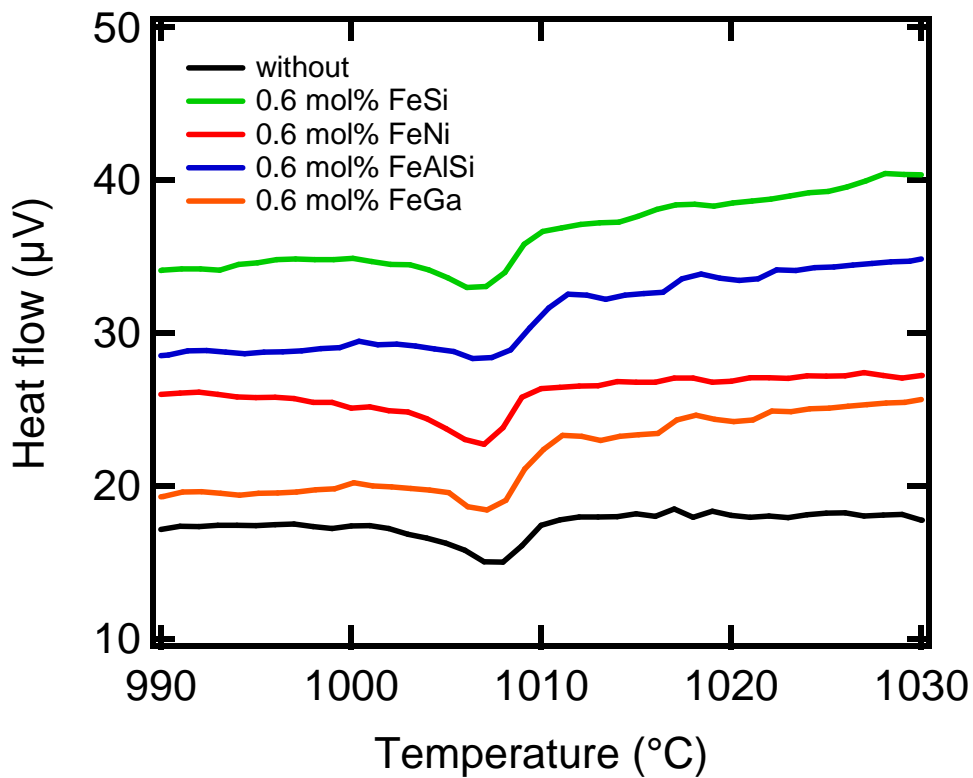


図 3-6 空気中における各磁性粒子を添加した Gd123 バルク体の示差熱量分析の結果



図 3-7 超電導の種結晶 ($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y} + 20\text{mol}\% \text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10} + 0.5\text{wt.}\% \text{Pt}$)

3-2-4 磁化測定と捕捉磁束密度測定

本章の実験方法は章 2-3 の方法で磁化測定と捕捉磁束密度測定を行うが、捕捉磁束密度測定については下記の条件を加える。

捕捉磁束密度はバルク超電導体の結晶成長の大きさによって、異なる値をとる。試料の大きさをそろえる為に、図 3-8 のように試料サイズを種結晶位置が中心に来るように、 $10 \times 10 \times 7\text{mm}^3$ に揃えた。この試料条件で捕捉磁束密度測定の実験を行う。

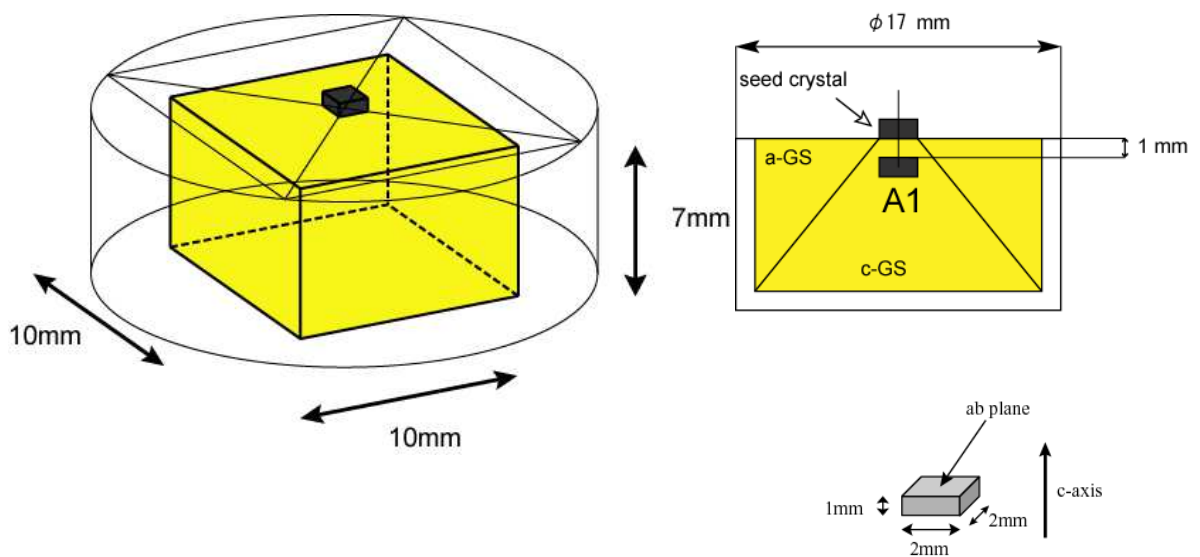


図 3-8 捕捉磁束密度測定用の切り出しと寸法

3-3 本章の結果及び考察

図 3-8 に Fe 系合金粒子を添加した Gd123 バルク超電導体の上部写真図を示す。この図から単一の結晶体が得られたこと分かる。この試料を使用して、実験結果を示していく。

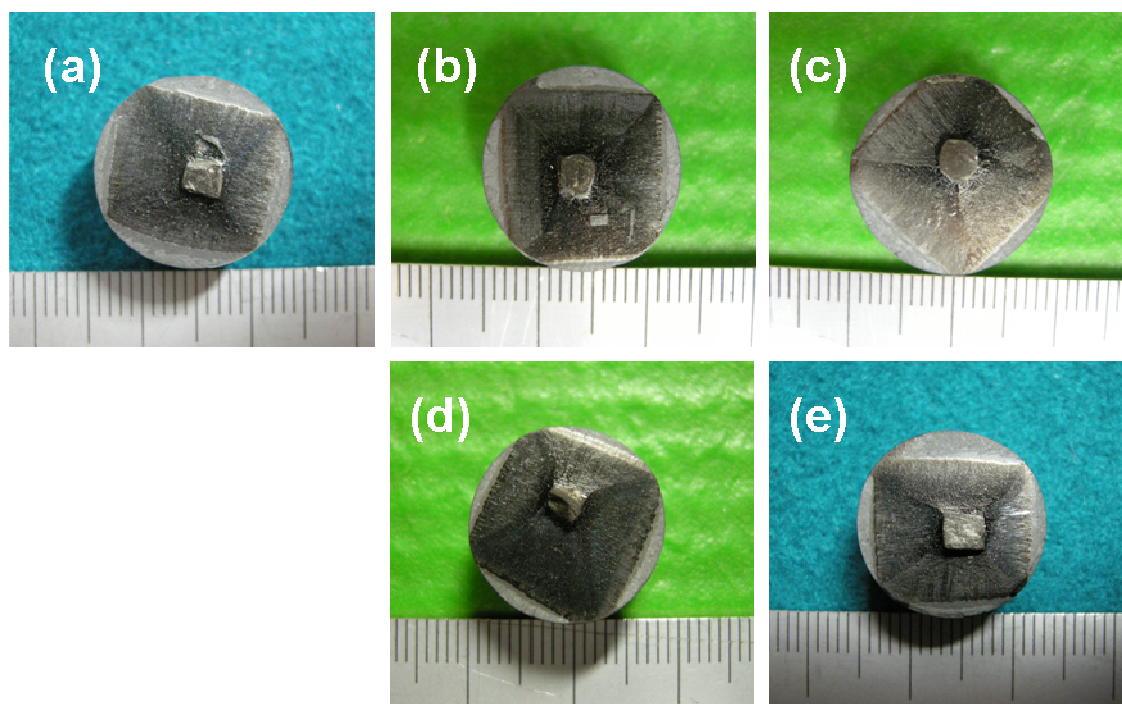


図 3-9 Gd123 バルク体の上部写真 (a) 添加なし (b) 0.4 mol% Fe-Si 添加 (c) 0.4 mol% Fe-Al-Si 添加 (d) 0.4 mol% Fe-Ni 添加 (e) 0.4 mol% Fe-Ga 添加

3-3-1 Fe 系合金粒子添加による超電導特性の結果

図 3-9(a) に Fe 系合金粒子を添加した Gd123 バルク体の A1 の位置の J_c - B 特性を示した。その添加量はそれぞれ 0.0 - 0.6 mol% の範囲で測定した。Fe-Al-Si 粒子以外の 0.4 mol% の Fe 系合金粒子を添加したサンプルが一番良好な結果を得られた。Fe-Al-Si 粒子を添加した Gd123 バルク体は添加量が増加するにつれて劣化する結果となった。これは Fe、Al、Si ら元素が超電導母相に置換したことによって超電導相を破壊することにより、 T_c が著しく降下したためと考えられる。

Fe-Ni, Fe-Ga, Fe-Si の合金添加バルク体は J_c が 0.5 T 以上の外部磁場下で大きく向上した。そして特に、Fe-Ni と Fe-Ga 合金を添加したバルク体は外部磁場 1.5 T 付近で大きな第 2 ピークを示した。図 3-11 に $h = H / H_{irr}$ (H_{irr} : 不可逆磁場) に対する $F_p / F_{p,max}$ (最大のピン止め力で規格化したピン止め力) のグラフを示す。ここで、 $F_p / F_{p,max} = J_c \times H / H_{irr}$ の式で計算を行い、Gd123 バルク体の H_{irr} は表 3-4 に示す。 $h_0 = 0.5$ が δT_c -ピン止め効果を示し、 $h_0 = 0.33$ が δI -ピン止め効果を示すことは一般的に知られている [47]。Fe-Ni と Fe-Ga を添加した Gd123 バルク体は $h_0 = 0.42$ 程度を示した。これは h_0 が 0.33 と 0.5 の中間的な数値であるため、Fe-Ni 合金粒子を添加することで δT_c -と δI -ピン止め効果が複合的な作用をしていると考察した。

図 3-10 は 0.0~0.6 mol% の範囲の Fe-Ni 添加バルク体の臨界温度 T_c の結果を示している。その

T_c は、0.0 mol% の時に 93.2 K となり、0.6 mol% の時に 91.5 K となるように添加量が増加するにつれて T_c は抑制される傾向にある。Fe-Ni は 4 つの磁性合金粒子に比べ、酸化する温度が 750 °C と低く、Gd123 バルク体を溶融処理する温度 1100 °C より著しく低い。そのため溶融処理の最中に Fe-Ni の大部分は、Gd123 と化学的に反応している可能性が高い。そして、Fe と Ni のイオンは超電導結晶構造の Cu サイトに置換する可能性が高いと報告がある [48]。Fe が CuO 鎖で置換し、 $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_8$ の $x = 0.10$ の時に固相限界になる。Ni においても、Ni が CuO 面で置換し、 $x = 0.10$ 近傍で固相限界になる。このことから、 T_c の抑制は Fe や Ni が Cu サイトに置換することによることが原因であると考察される。

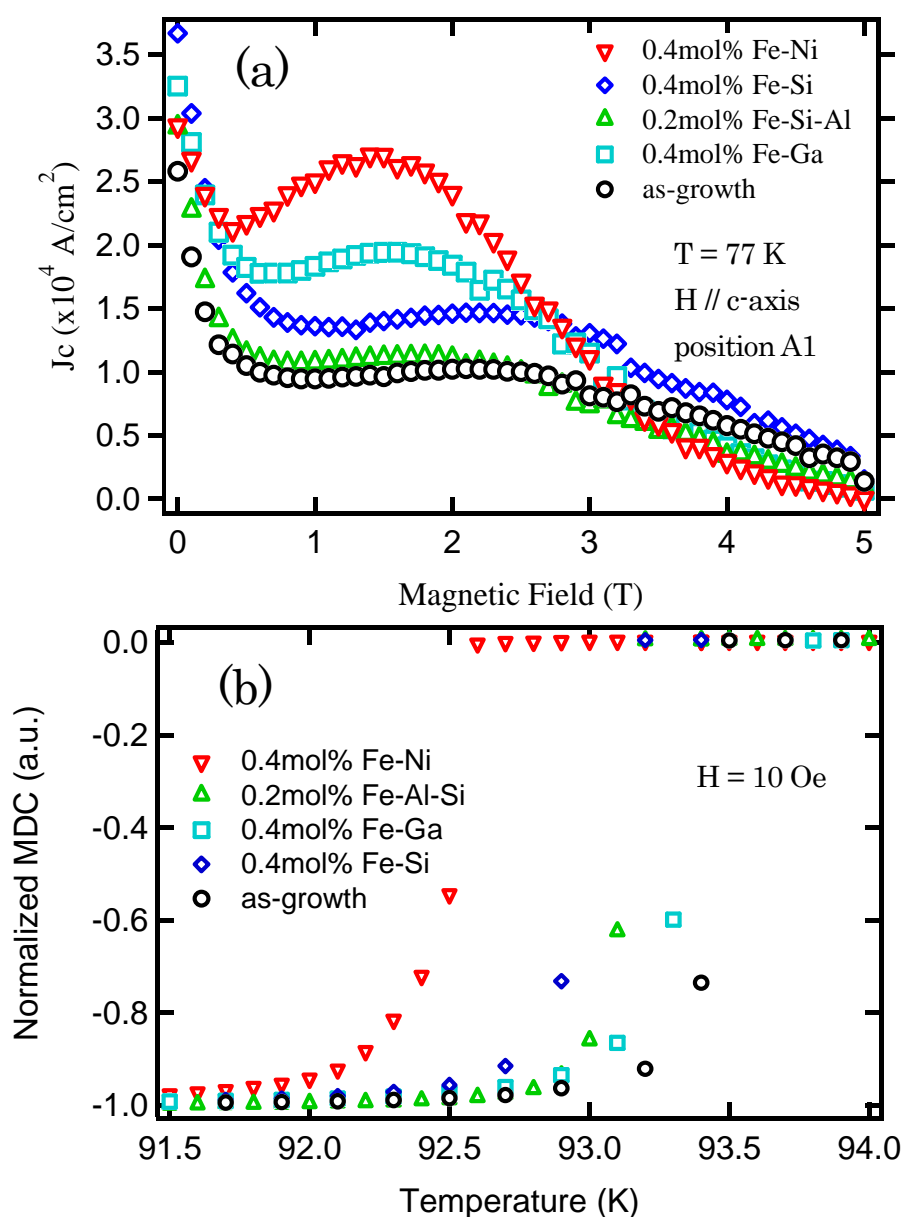


図 3-10 (a) 異なる Fe 系粒子を添加した Gd123 バルク体の A1 の 77 K における J_c -B 特性の添加量依存性 (b) 異なる Fe 系粒子を添加した Gd123 バルク体の A1 の添加量依存性に対する臨界温度推移

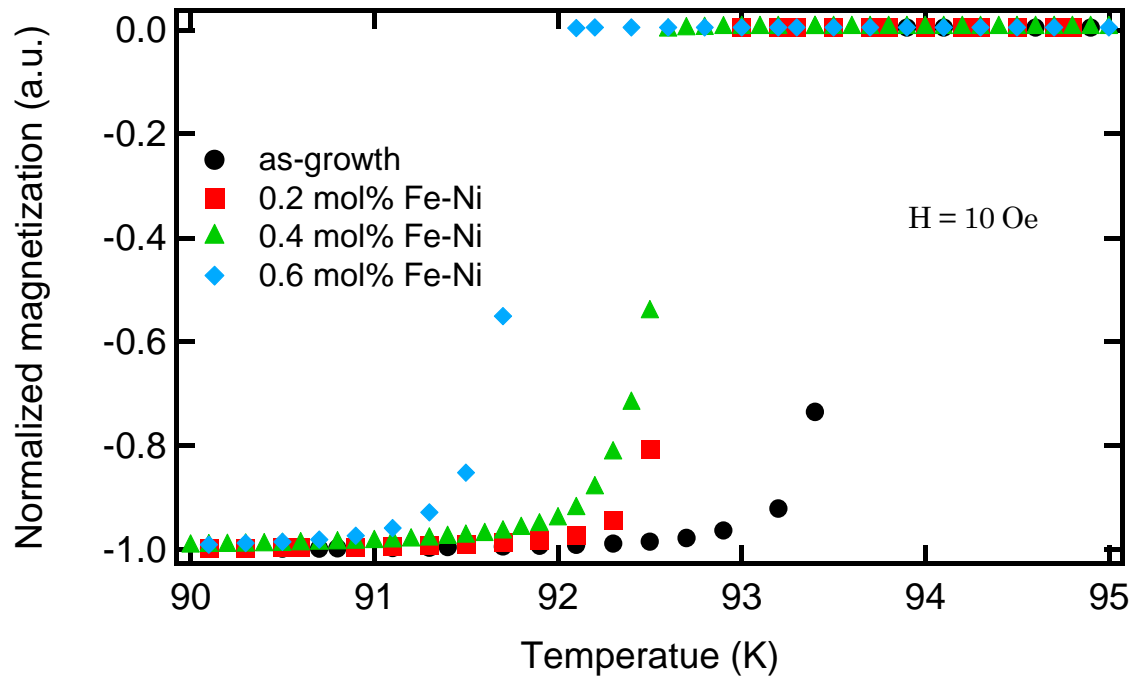


図 3-11 Fe-Ni 粒子を添加したバルク体の添加量依存性に対する臨界温度推移

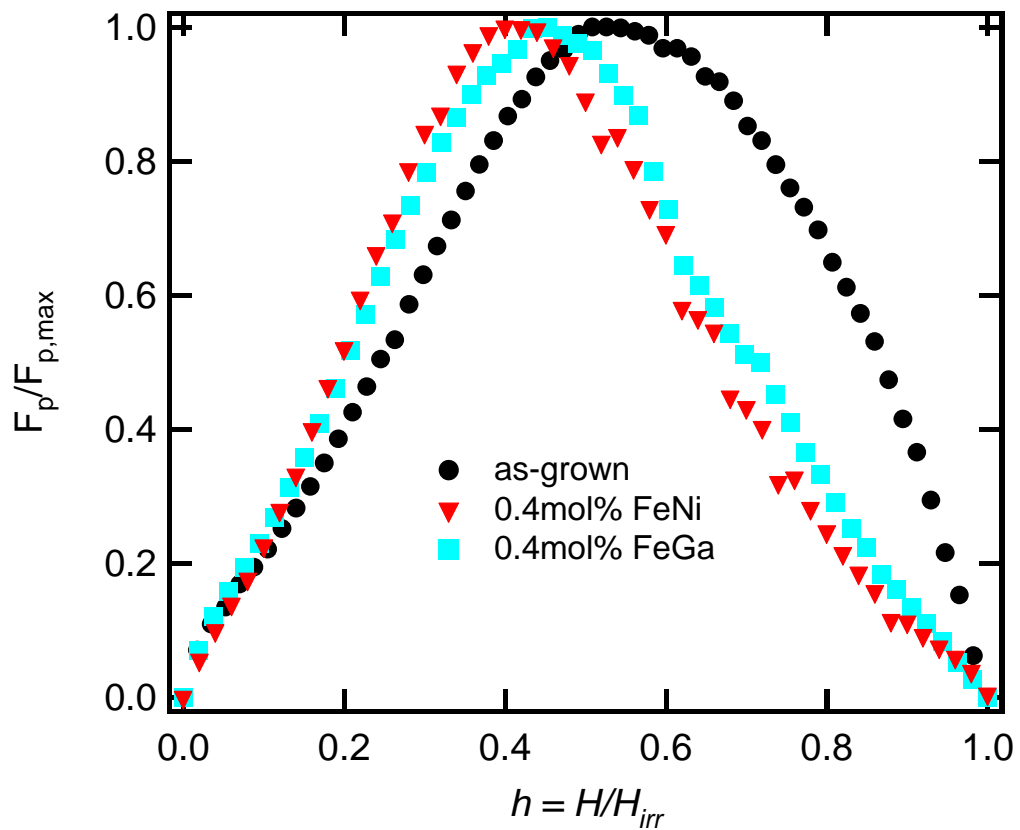


図 3-12 77 K における Fe 系粒子を添加したバルク体の $h = H/H_{irr}$ に対する $F_p/F_{p,max}$

表 3-4 Fe 系合金粒子の添加による不可逆磁場推移

添加粒子	不可逆磁場 H_{irr}
as growth	5.5
0.4 mol% Fe-Ni	5.1
0.4 mol% Fe-Si	5.5
0.2 mol% Fe-Si-Al	5.3
0.4 mol% Fe-Ga	5.1

3-3-2 Fe 系合金粒子添加による捕捉磁場測定の結果

Fe 系合金粒子を添加した Gd-Ba-Cu-O バルク高温超電導体のサイズ $10 \times 10 \times 7.5 \text{ mm}^3$ の捕捉磁束測定はホール素子センサを用いて 2 次元的に走査させて行われた。試料との接触を避けるために、ホール素子をバルク体表面から 0.5 mm 離して走査させた。表 3-4 に本実験の捕捉磁束量の数値を示した。図 3-12 は Fe 系合金粒子を添加していない試料と 0.4 mol% Fe-Ni 合金粒子を添加した試料の捕捉磁束分布図を示している。それらは均一な四角錐状の分布を示しており、結晶成長の良い単結晶体が得られたことが分かる。図 3-13 は異なる添加量の各 Fe 系合金粒子 (Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Al-Si, Fe-Ga) の最大捕捉磁束密度と総磁束を示した。Fe-Al-Si 以外の添加バルク体の捕捉磁束は向上した。特に、Fe-Ni を 0.4 mol% 添加したバルク体 (0.25 T) は粒子を添加していないバルク体 (0.16 T) の最大捕捉磁束密度より 55 % 向上することに成功した。総磁束の結果においても、Fe-Ni を 0.4 mol% 添加したバルク体は粒子を添加していないバルク体よりも 54 % 向上した。これは J_c - B の結果と一致している。

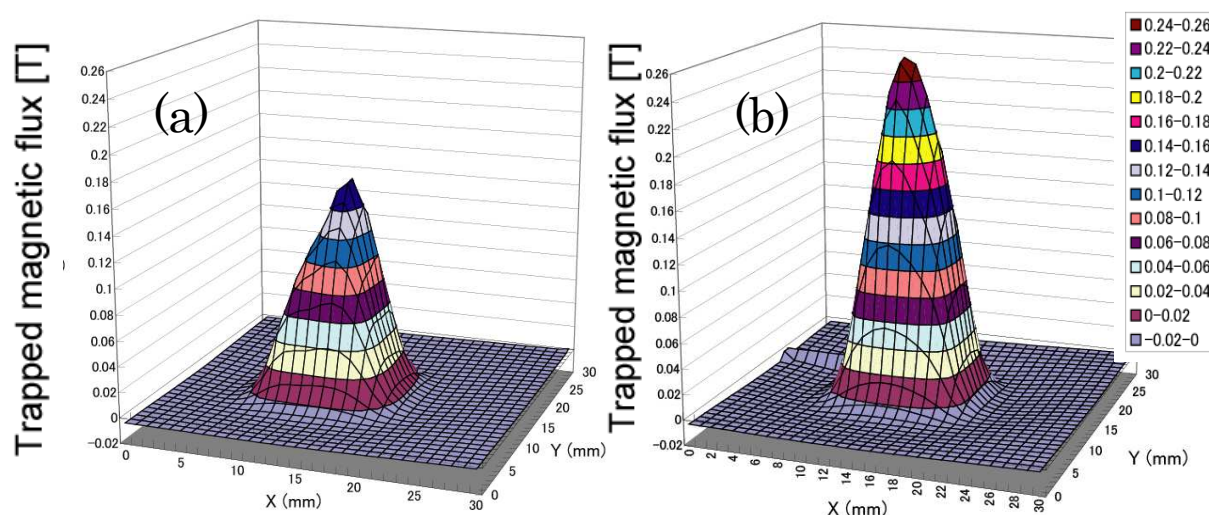


図 3-13 Gd123 の捕捉磁束密度分布 (a) 粒子を添加していないバルク体 (b) 0.4 mol% Fe-Ni 粒子を添加したバルク体

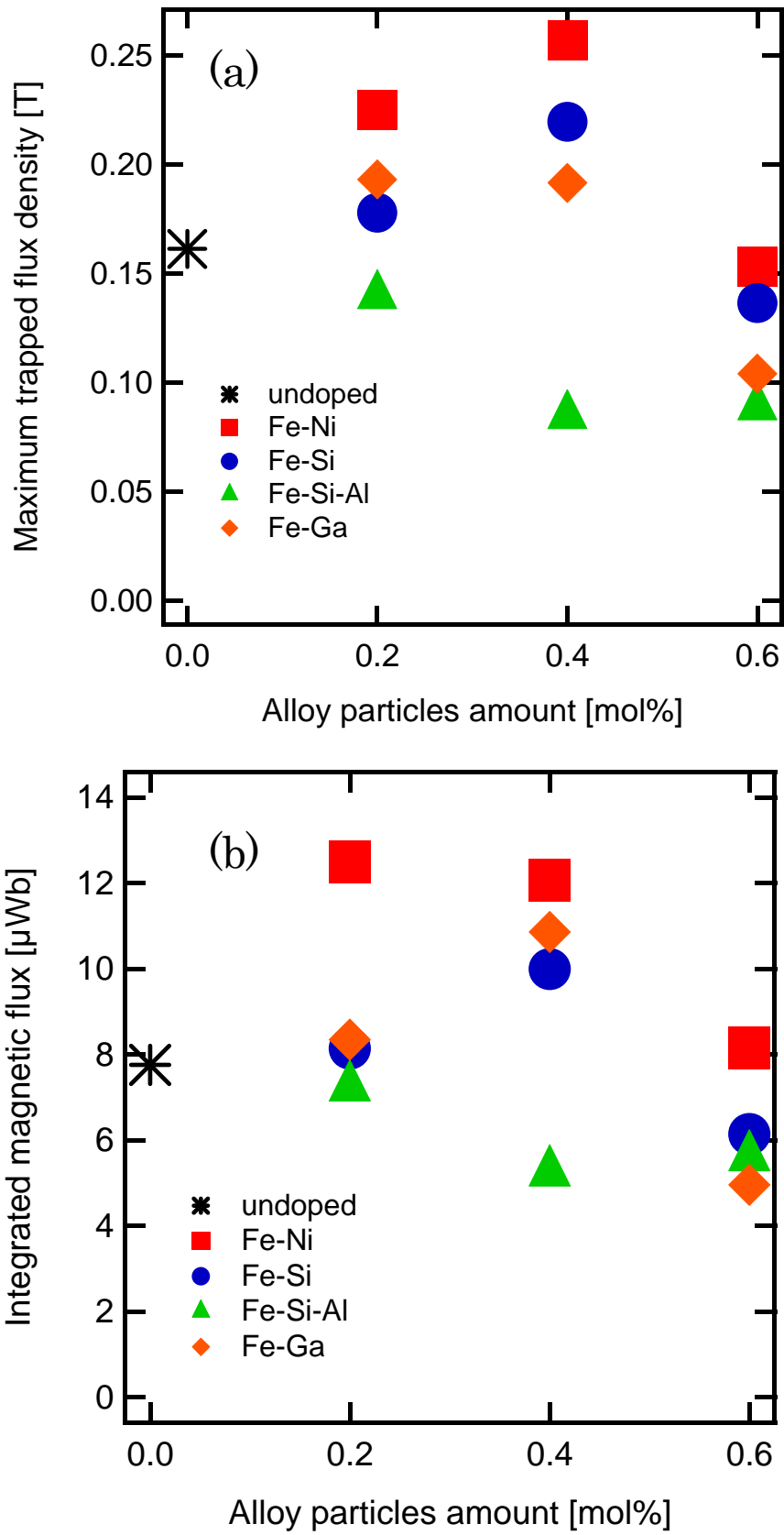


図 3-14 (a) 異なる量による Fe 系粒子を添加した Gd123 バルク体の捕捉磁束密度推移 (b) 異なる量による Fe 系を添加した Gd123 バルク体の総磁束推移

表 3-5 Fe 系粒子を添加した Gd123 バルク体の捕捉磁束の統計

Fe-Ni			Fe-Si		Fe-Al-Si		Fe-Ga	
添加量 [mol%]	最大捕捉磁場 [T]	総磁束 [μWb]	最大捕捉磁場 [T]	総磁束 [μWb]	最大捕捉磁場 [T]	総磁束 [μWb]	最大捕捉磁場 [T]	総磁束 [μWb]
0.0	0.161	7.75	0.161	7.75	0.161	7.75	0.161	7.75
0.2	0.225	12.5	0.178	8.13	0.140	7.22	0.193	8.34
0.4	0.257	12.1	0.220	9.99	0.085	5.24	0.191	10.9
0.6	0.153	8.16	0.136	6.13	0.089	5.59	0.104	4.95

3-3-3 Fe-Ni 合金添加バルク超電導体の微細構造

Gd 系バルク超電導体の超電導特性が Fe-Ni 合金粒子を添加することによってどのように影響を及ぼすかを研究するために、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて Fe-Ni 合金粒子添加及び、粒子を添加していないバルク超電導体の微細構造の調査を行った（図 3-14）。比較対象位置は図 3-7 の A1 の *a-b* 表面の部分を SEM で撮影した。白い部分は Gd211 粒子である。図 3-14 は粒子を添加していないバルク体と 0.4 mol% Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体（一番超電導特性が高い試料）を比較している。図 3-14 から、Fe-Ni 粒子の添加量が増加するにつれて Gd123 母相に対しての Gd211 の密度が増大し、粒子サイズが減少した。Gd211 粒子の密度増加が超電導特性に影響が及ぼしたと考えられる。これは、Fe-B 合金粒子の添加による振る舞いと同様といえる [15]。

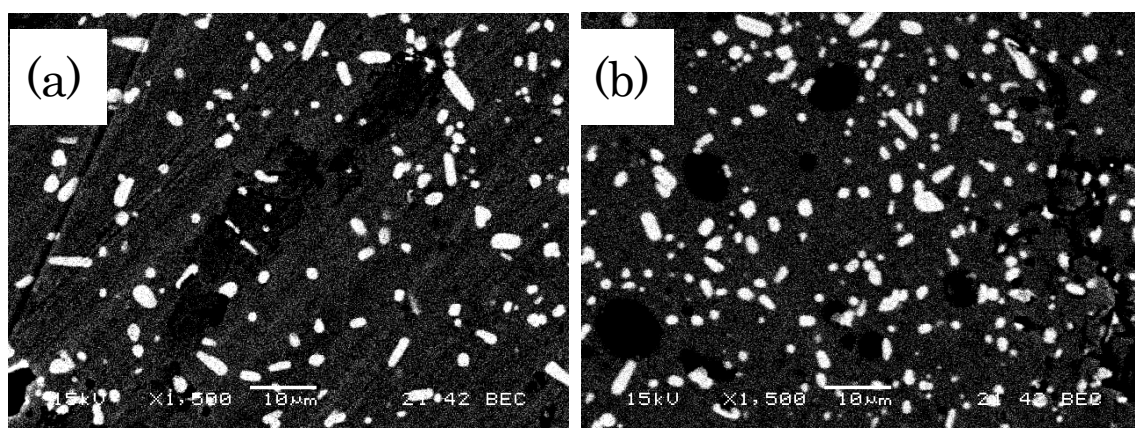


図 3-15 Gd123 バルク体の A1 部分の *a-b* 表面の SEM 画像 (a) 粒子を添加していない Gd123 バルク体 (b) 0.4 mol% Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体

3-3-4 考察

Fe 系合金粒子を添加した Gd-Ba-Cu-O バルク超電導体を TSMG 法で作製することに成功した。そのバルク体の J_c は 0.5T 以上の外部磁場下で劇的な向上を示した。特に、0.4 mol% Fe-Ni と Fe-Ga を添加したバルク体は外部磁場 1.5 T 付近で明確に第 2 ピークを示した。これは Cu サイトに対して Fe、Ni、Ga が置換あるいは侵入することにより δI_c と δT_c -ピン止め効果が共存していると考えられる。

0.4 mol% Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルクでは最大捕捉磁束密度と総磁束量がそれぞれ 0.257 T、12.1 μWb を示した。この結果から、磁性粒子を添加しない純粋のバルク体の最大捕捉磁束密度と総磁束量と比較して、55 %、54 % 向上していることが明らかになった。SEM による微細構造観察は、Fe-Ni 粒子を添加することによって、Gd211 粒子のサイズが微細化され、密度が増加することが観測された。

第4章 バルク超電導体の結晶熔融成長の最適化

4-1 本章の目的

バルク超電導体の捕捉磁束量は臨界電流密度特性とバルク体の体格によって決まる量である。そのためバルク体の結晶熔融成長サイズの最適化はとても重要である。前章では定量的に計測するためにバルク体サイズを統一した寸法で切り出すことにより測定した。完全に結晶成長したバルク体を形成し、より正確に超電導特性を研究するために、バルク体の結晶熔融成長サイズの最適化を図る。

超電導結晶が成長する過程において Gd^{3+} イオンが枯渇してしまうと結晶成長が抑制されてしまう[50]。そのため Gd123 前駆体の下部に Gd^{3+} イオンが枯渇しないようにリキッドソースを設置した。本研究ではリキッドソースの有無及び、異なる種類の材料を使用することでバルク超電導体の結晶成長サイズの最適化を目的とする。

4-2 実験方法

$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 粉末（豊島製作所㈱製）と $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ 粉末（豊島製作所㈱製）を $\text{Gd123}:\text{Gd211}=10:4$ (モル比) の割合で秤量し、Pt (石福金属興業㈱製) を 0.5 wt%、 Ag_2O (豊島製作所㈱製) を 10 wt% 添加し、の混合粉を Al_2O_3 乳鉢で、手動と自動あわせて 6 時間混合した。その後、 $\phi 20\text{ mm}$ の金型を用いて一軸方向プレスで約 19.6 MPa の圧力で成型を施したものを前駆体とした。成形後の前駆体のサイズは $\phi 20\text{ mm}$ 、厚さ 9 mm である。

リキッドソースの材料として、 $\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO}_2 + 6\text{CuO}$ の混合粉および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Y123) 粉末（豊島製作所㈱製）を選定した。これら材料を選定した理由は、超電導母相である Gd123 の結晶成長開始の温度で半液状態であることが好ましいため、Gd123 よりも融点が低く結晶構造が相似である、それら材料を選定した。

上記の混合粉はこの組成のものを 3 時間混合することで作製した。このリキッドソースを $\phi 20\text{ mm}$ 、厚さ 3 mm になるように一軸方向プレスで約 19.6 MPa の圧力で成型を施した。このリキッドソースを図 4-1 の様に前駆体の下部に設置した。灰色が混合粉、濃緑が Y123、リキッドソースが無いサンプルの 3 種類である。これら 3 種類を図 4-2 と表 4-1 の温度プログラム条件で熔融処理を行なう。そして更なる検証として、上記 3 条件で最適であった条件で不純物添加バルク体のサンプルも作製する。

これら各条件で作製された Gd123 バルク超電導体の捕捉磁束測定を行ない、それぞれ比較・検証することで最適な結晶成長条件を選定する。

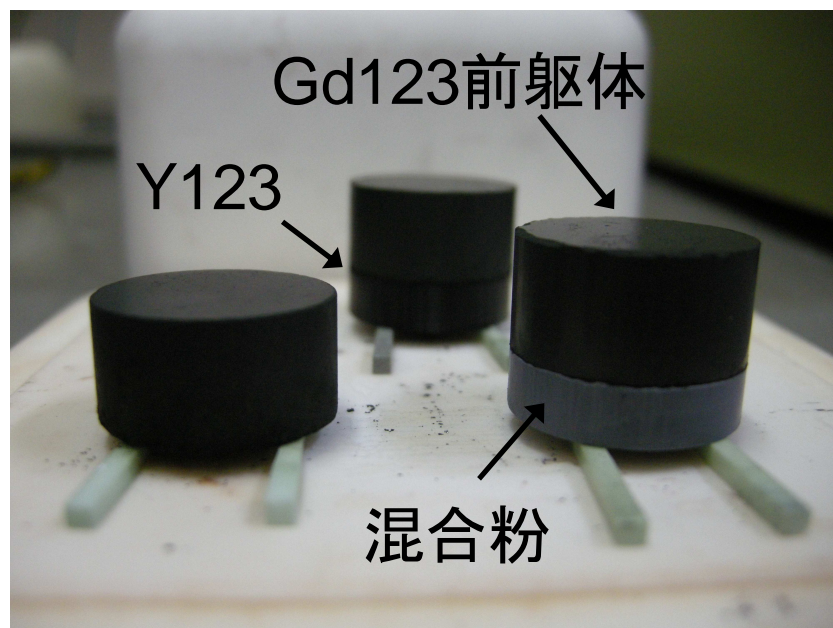


図 4-1 溶融熱処理のためのリキッドソース及び前駆体の配置図

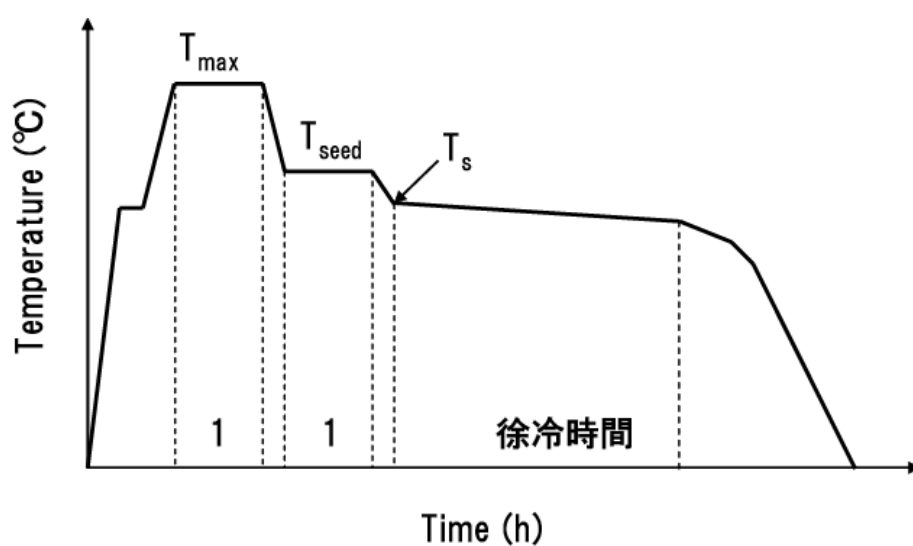


図 4-2 溶融成長の熱処理パターン

表 4-1 Hot-seeding の熱処理条件表

	最高保持温度 (T_{\max})[°C]	種付け温度 (T_{seed})[°C]	徐冷温度開始温度 (T_g)[°C]	徐冷速度 [°C/h]	徐冷時間 [h]
試料	1100	1020	1010	0.25	100

4-3 実験結果

図 4-3 に 3 条件で作製したバルク超電導体の上部写真図を示す。各条件とも単結晶を形成しているのが分かる。表 4-2 に各条件で作製したバルク体の寸法を示している。リキッドソースを有するバルク体は単結晶面積が無しのサンプルより 1.5 倍以上増加していることが分かる。これはリキッドソースを有するため、超電導結晶が成長する過程において Gd^{3+} イオンを供給することで結晶成長をより促進させることができると推察される。3 条件で最も結晶面積が大きいサンプルはリキッドソースに Y123 を使用したバルク体であった。

図 4-4 に 3 条件のバルク体の捕捉磁束分布図を、表 4-3 に捕捉磁束の数値を示す。Y123 を使用したバルク体の捕捉磁束密度と総磁束が 0.405 T、38.33 μWb とそれぞれ各条件において最大を示した。それに加え、Y123 を使用したバルク体の上部から見た捕捉磁束分布図は、均一の取れた正円であり、良質な結晶を得られたと考えられる。

これらの結果より、Y123 をリキッドソースに使用してバルク体を作製することで最適な結晶溶融成長を得られることが分かった。Y123 の結果が良好だった理由として、 Gd123 ($T_p = 1040^\circ\text{C}$) よりも Y123 ($T_p = 1010^\circ\text{C}$) は分解温度が比較的低いためであると考えられる。化学反応の観点から、 $2(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x \longleftrightarrow (\text{RE})_2\text{BaCuO}_5 + \text{液相}$ [49] の反応のため、 1010°C 付近から包晶反応が開始され、その付近で半液状態であることでよりリキッドソースの役割を果たしていると考えられる [48]。

図 4-5 に不純物を添加した、ここでは 0.8 mol% 添加したバルク体の結晶溶融成長させた上部写真図を示す。図 4-6 と表 4-4 にその捕捉磁束密度分布図および捕捉磁束の数値を示す。例え不純物を添加しても、Y123 のリキッドソースを使用することで良質な結晶溶融成長を得ることができるということに成功した。

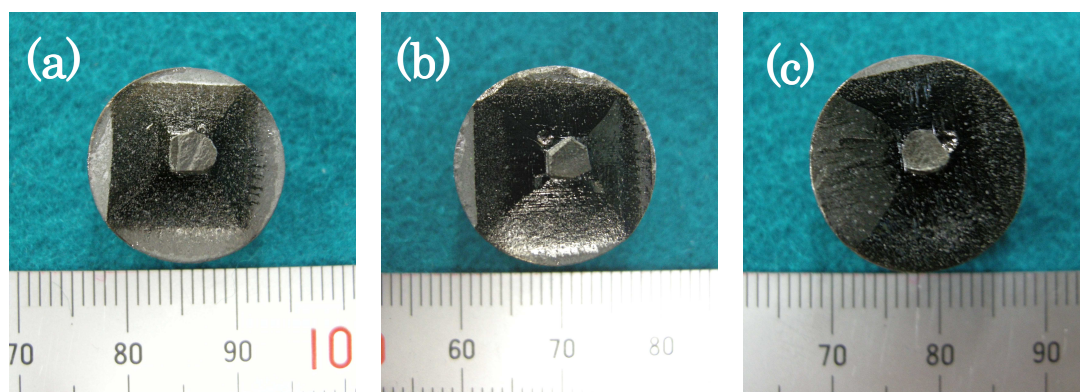
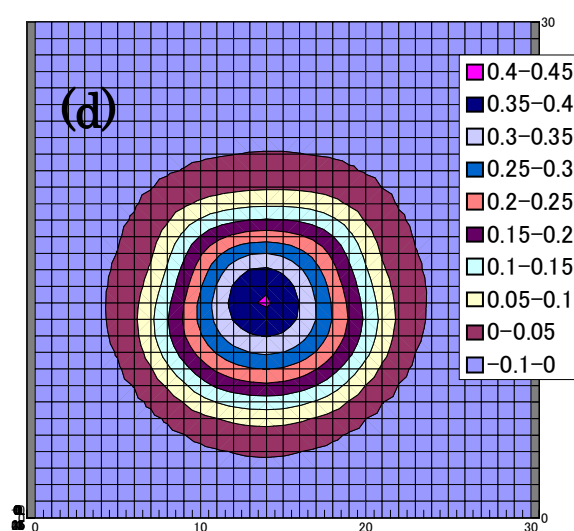
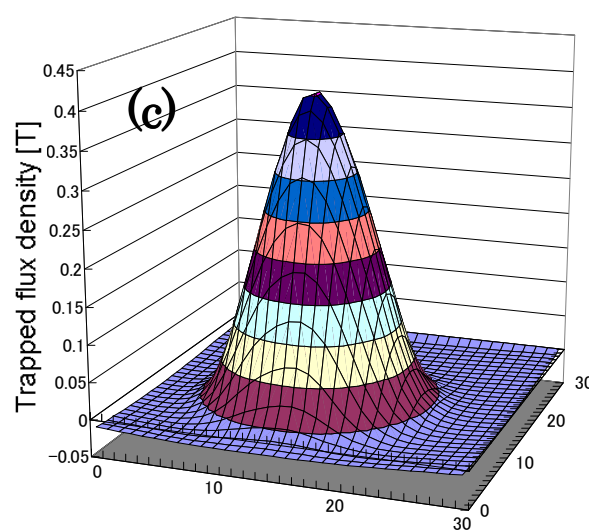
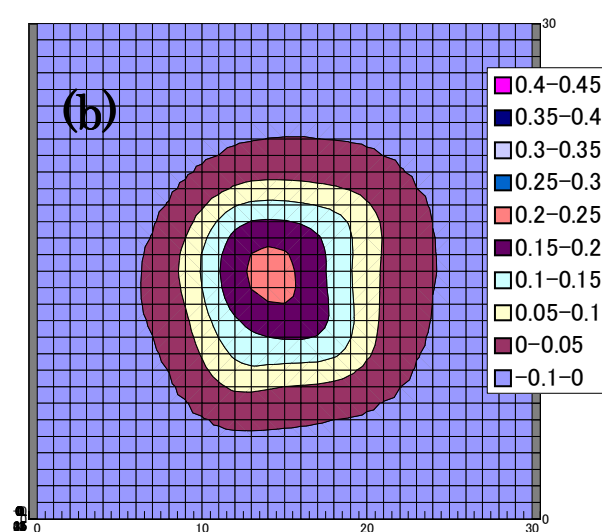
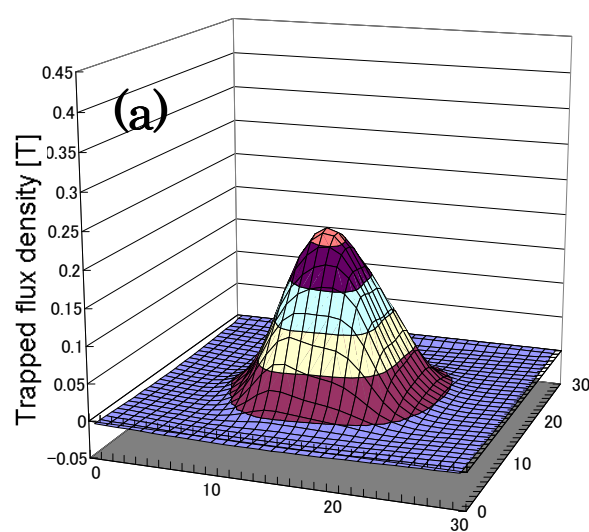


図 4-3 溶融成長させたGd123バルク超電導体の上部図 (a) リキッドソースなし (b) リキッドソース ($\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO}_2 + 6\text{CuO}$ の混合粉) (c) リキッドソース (Y123)

表 4-2 熔融成長後のバルク超電導体のサイズ

条件	単結晶寸法 (縦) [mm]	単結晶寸法 (横) [mm]	前駆体厚み [mm]
リキッドソース無し	14	14	7.5
$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO}_2 + 6\text{CuO}$	16.9	18	7.5
Y123	18.6	19.3	7.5



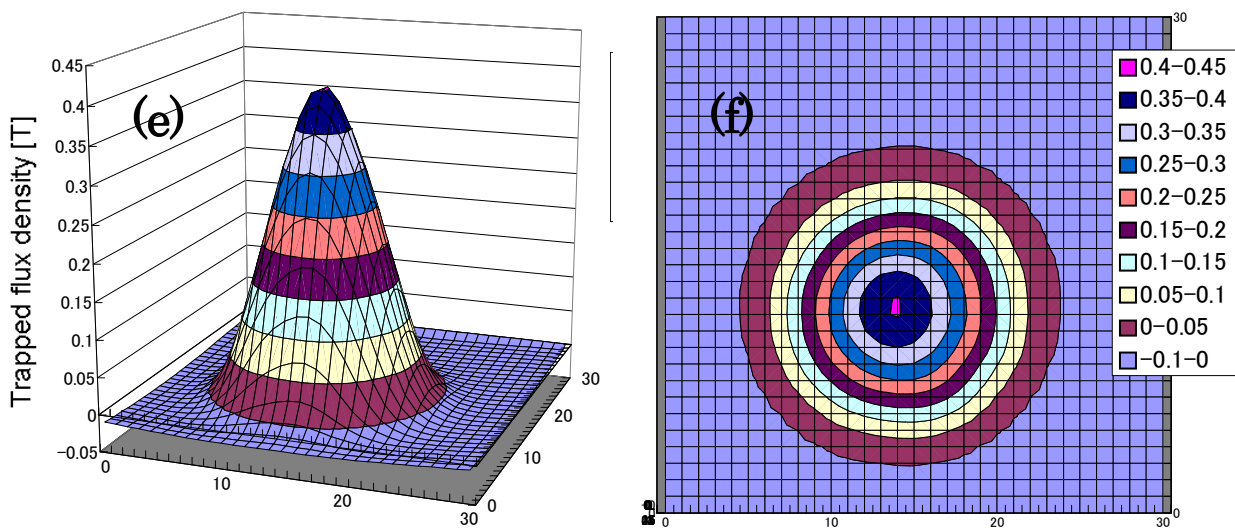


図 4-4 3 条件の Gd123 バルク体の捕捉磁束分布(a) リキッドソースなし、立体図 (b) リキッドソースなし、上部図 (c) $\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO}_2 + 6\text{CuO}$ の混合粉、立体図 (d) $\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO}_2 + 6\text{CuO}$ の混合粉、上部図 (e) Y123、立体図 (f) Y123、上部図

表 4-3 バルク超電導体の捕捉磁束量

条件	最大捕捉磁束密度 [T]	総磁束 [μWb]
リキッドソース無し	0.217	18.44
$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO}_2 + 6\text{CuO}$	0.404	35.71
Y123	0.405	38.33



図 4-5 Y123 リキッドソースを使用して作製した 0.8 mol% Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体の写真図

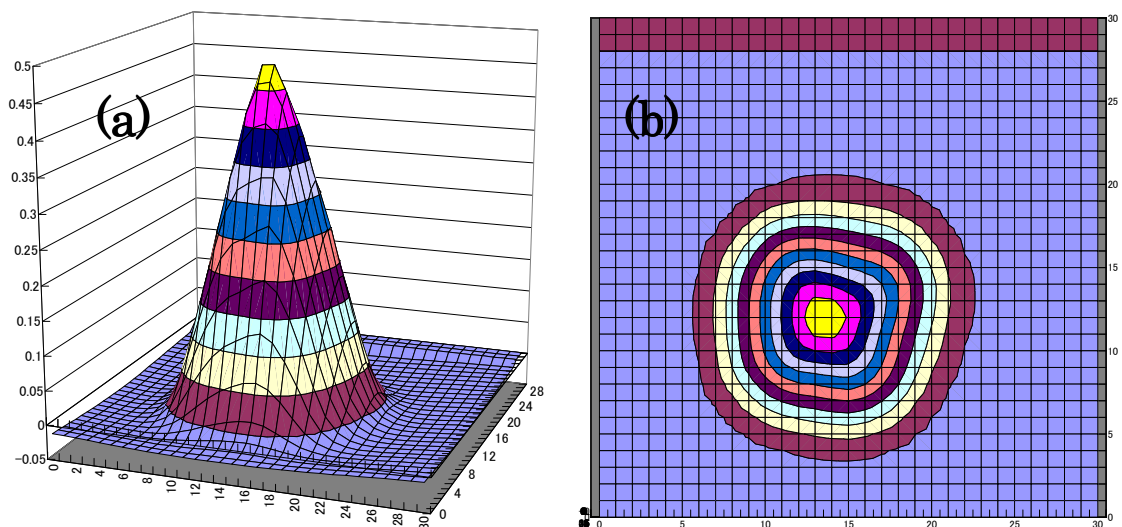


図 4-6 Y123 リキッドソースを使用して作製した 0.8 mol% Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体の捕捉磁束分布(a) 立体図 (b) 上部図

表 4-4 バルク超電導体の捕捉磁束量

条件	最大捕捉磁束密度 [T]	総磁束 [μ Wb]
0.8 mol% Fe-Ni on Y123	0.483	36.49

4-4 まとめ

YBa₂Cu₃O_{7-y} をリキッドソースとして使用した Gd-Ba-Cu-O バルク体を作製することに成功し、最適な結晶熔融成長を形成することができた。リキッドソースの有無によって結晶成長のサイズ及び捕捉磁束の結果は双方約 2 倍程度向上が確認された。

そして、Gd123 バルク体に不純物を添加したサンプルにおいても良質な結晶成長を得ることに成功した。次の章からは Y123 をリキッドソースに使用した Gd123 バルク体を作製し研究を行う。

第5章 Fe-Ni 合金粒子を添加による Gd123 バルク超電導体

5-1 本章の目的

添加効果が一番効果的であった Fe-Ni 合金粒子について詳細に研究することを目的にする。

5-2 実験方法

Gd₂O₃、BaO₂、CuO の粉末と一緒に Fe-Ni 合金粒子を表 5-1 の多様なモル比率で各条件ずつ混合し、920 °C の温度で 20 時間溶融処理をし、GdBa₂Cu_{3-x}M_xO_{7-σ} (M = Fe_{0.5}Ni_{0.5}; x = 0.0, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.008, 0.01, 0.06, 0.07, 0.1, 0.2 mol) の前駆粉体を作製した。次にその前駆粉体に Gd211 (豊島製作所、< 3 μm)、Ag₂O、Pt をボールミリングによって 3 時間混合した。その時の組成比は GdBa₂Cu_{3-x}M_xO_{7-σ} + 0.4 Gd211 + 10 wt% Ag₂O + 0.5 wt% Pt. である。その後、直径 20 mm × 9 mm になるように一軸加圧成形を約 19.6 MPa の圧力で 3 分間加圧することで、バルク超電導の前駆体を形成する。

図 5-2 のように、その前駆体は Y 安定化 ZrO₂ 支持棒と Y123 の上に配置されている。Y123 を前駆体の下部に設置した目的は結晶溶融成長をより促進させるためである。それら試料は TSMG 法により溶融結晶成長を行なった。その時の温度プログラムは表 5-2 の通りである。そして、最終的な試料サイズは直径約 17 mm × 8 mm であった。

前駆粉が超電導結晶を得ているのかを調査するために X 線粉末回折装置 (XRD) を使用した。

超電導特性を測定するために、カンタムデザイン社の磁化測定装置を使用した。測定用のサンプルとしてバルク超電導体の一部を図 5-3 の位置から 2 mm × 2 mm × 1 mm のサイズに切り出した。そのサンプル片は c 軸に対して垂直方向に磁場を印加することによって磁化測定を行なった。

捕捉磁束測定は、直径 17 mm × 8 mm サイズのバルク体を図 2-8 の条件で Field cooling 法により行なわれ、バルク体表面から 0.5 mm 上方をホールセンサ(F. W. Bell, BHT-921) を走査させた。バルク体の微細構造は走査型電子顕微鏡 (SEM:JSM5600) によって観察した。

表 5-1 添加粒子の添加量

添加粒子		添加量 (mol%)											
Fe-Ni		0.0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	6.0	7.0	10	20

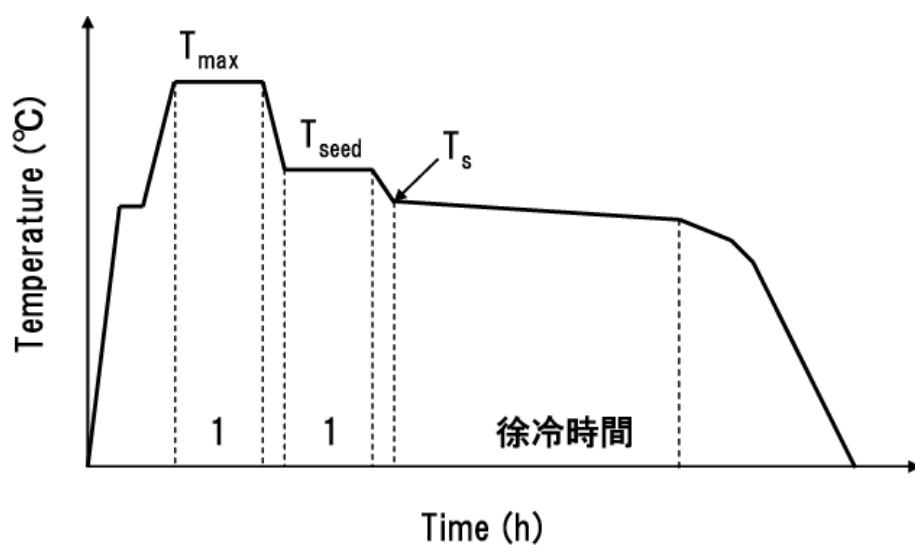


図 5-1 熔融成長の熱処理パターン

表 5-2 Hot-seeding の熱処理条件表

	最高保持温度 (T_{\max})[°C]	種付け温度 (T_{seed})[°C]	徐冷温度開始温度 (T_g)[°C]	徐冷速度 [°C/h]	徐冷時間 [h]
試料	1100	1020	1010	0.25	100

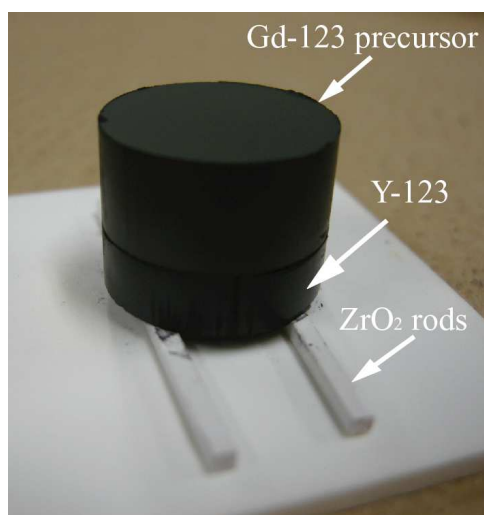


図 5-2 熔融熱処理のためのリキッドソース及び前駆体の配置図

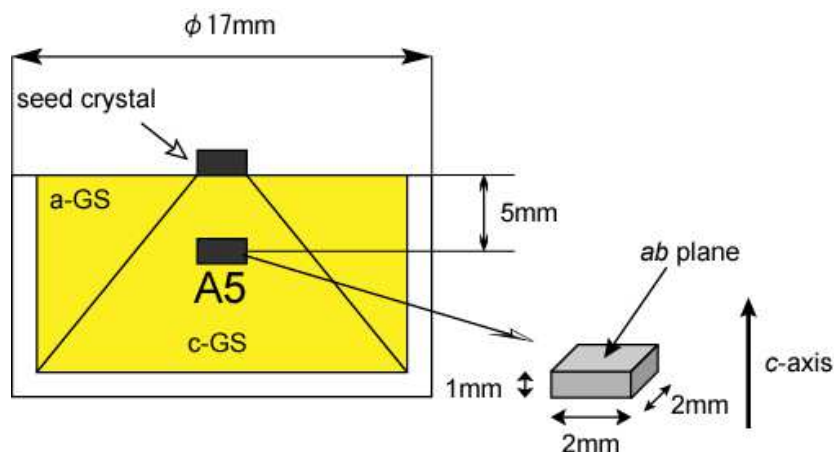


図 5-3 Gd123 バルク体の切り出し位置図

5-3 結果と考察

5-3-1 XRD 測定

図 5-4(a) に $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{FeNi})_x\text{O}_{7-\sigma}$ 粉末の X 線回折パターンを示す。Fe-Ni を添加した Gd123 バルク体は Gd123 の結晶構造上に大きな影響を及ぼしているのが分かる。図 5-4(b) に図 5-4(a) に示した X 線回折パターンの $46^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ 範囲に拡大した図を示す。Gd123 の斜方晶結晶構造を示している 020 と 200 の回折ピークは $x = 0.0 - 0.07 \text{ mol } (\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{FeNi})_x\text{O}_{7-\sigma})$ の範囲までは一致しているが、 $x = 0.1 - 0.2$ では 020 と 200 の回折ピークは区別がつかなくなっている。これは Fe-Ni 粒子の添加量が増加するにつれて Gd123 結晶は斜方晶 - 正方晶転移が引き起こされていると考えられる。この事は Cu-O 面の Cu サイトに Fe が置換する $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ [48] と同様な振る舞いである。一方で、c 格子パラメータは減少しており、Cu-O 鎖で Ni と Cu が置換すると考えられる。これは、Fe-Ni 合金は Cu-O 鎖および CuO 面で Cu サイトにそれぞれ Fe と Ni が置換すると考えられる。

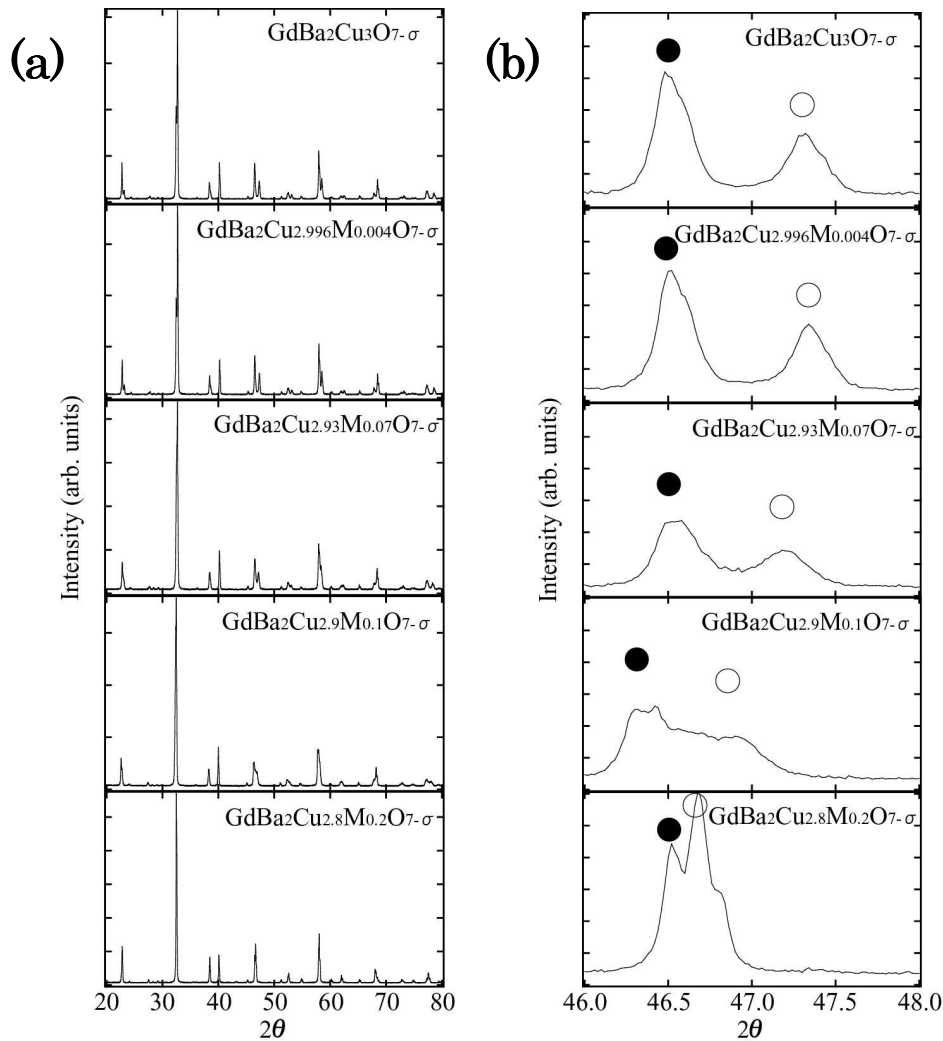


図 5-4 (a) $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\sigma}$ ($\text{M} = \text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$; $x = 0 - 0.2$).粉末の X 線回折パターン図 (Cu K_α 線). (b) (a)の範囲、 $46^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ の拡大図. ●が 020、○が 200 はそれぞれの回折ピーク

5-3-2 Fe-Ni 添加バルク体の超電導特性

図 5-5 に異なった添加量の Fe-Ni 合金粒子を添加した Gd123 バルク体から切り取った試験片 A5 の J_c - B 曲線図を示す。0.0 - 6.0 mol% の添加量範囲で磁化測定を行ない、特に 0.5 mol% Fe-Ni を添加したバルク体の磁化特性が最適であった。0.5 mol% の Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体は外部磁場 1.5 T 付近で臨界電流密度に第 2 ピークを示した。この磁場下で、純粋な Gd123 バルク体で臨界電流密度が 19000 A/cm^2 であるが、0.5 mol% の Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体では 50000 A/cm^2 を示した。

図 5-5 の J_c - B 曲線図から求めたピン止め力 F_p と $h_0 = H / H_{ir}$ (印加磁場 / 不可逆磁場) の関係を表したグラフを図 5-6 に示す。ここで、 $F_p = J_c \times H$ の式で計算を行ない、Gd123 バルク体の H_{ir} は表 5-3 に示した。一般的に知られている事として、 $h_0 = 0.5$ は δT_c -ピン止め効果を示し、 $h_0 = 0.33$ は δI -ピン止め効果を示している [47]。Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体の h_0 は 0.42 を示した。これは h_0 が 0.33 と 0.5 の中間的な数値であるため、Fe-Ni 合金粒子を添加することで δT_c -と δI -ピン止め効果が複合的な作用をしていると考察した。もしくは、磁気ピン止め効果による影響かもしれない。

図 5-7 は 0.0 - 6.0 mol% Fe-Ni 粒子の添加量範囲における Gd123 バルク体の超電導転移温度 (T_c) の結果を示している。 T_c は添加量が増加するにつれて、粒子を添加していないバルク体の 93.1 K から 6.0 mol% 添加の 88.0 K に抑制されている結果となった。XRD 測定の記述で Fe と Ni イオンは Cu サイトに置換しやすいと述べた [48]。この報告では鉄は $x = 0.10$ ($\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x)\text{O}_\sigma$) で固相限界になり、CuO 鎖で置換が起こる。そして、Ni の固相限界は 0.10 付近で CuO 面において置換が起こるとある。これは T_c の抑制は Cu サイトに Fe と Ni が置換あるいは侵入することによって引き起こっていると推量する。このように置換が引き起こるならば、Fe-Ni 合金粒子は Fe と Ni に分解していると考えられる。

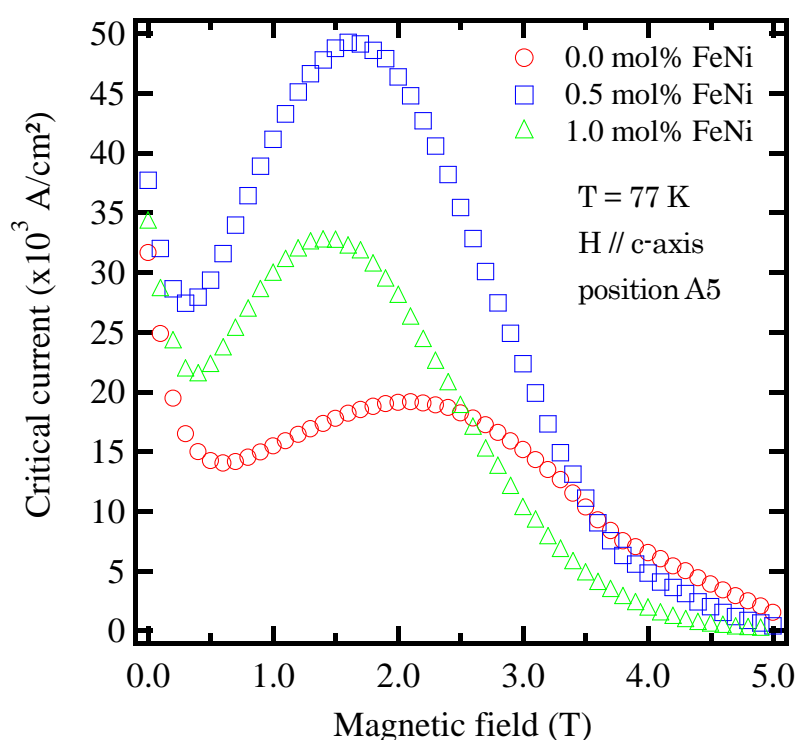


図 5-5 Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体(A5)の c 軸に対して平行に磁場を印加し、77 K における J_c -B 特性の添加量依存性図。

表 5-3 Fe-Ni 合金粒子の添加による不可逆磁場推移

添加粒子	不可逆磁場 H_{ir}
as growth	5.5
0.5 mol% Fe-Ni	5.1
1.0 mol% Fe-Ni	4.8

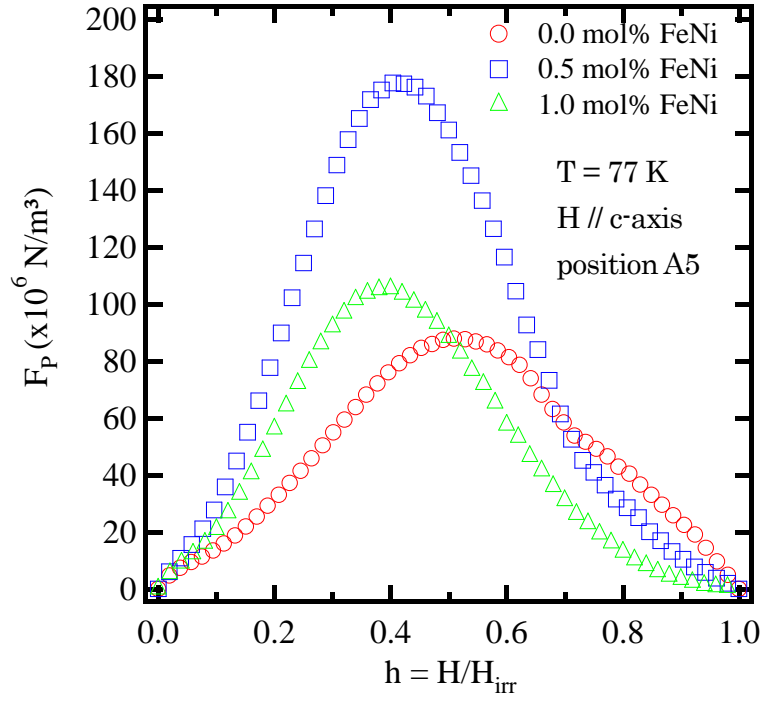


図 5-6 77 Kにおける Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体の $h = H/H_{\text{irr}}$ に対する $F_p/F_{p\text{max}}$ 図

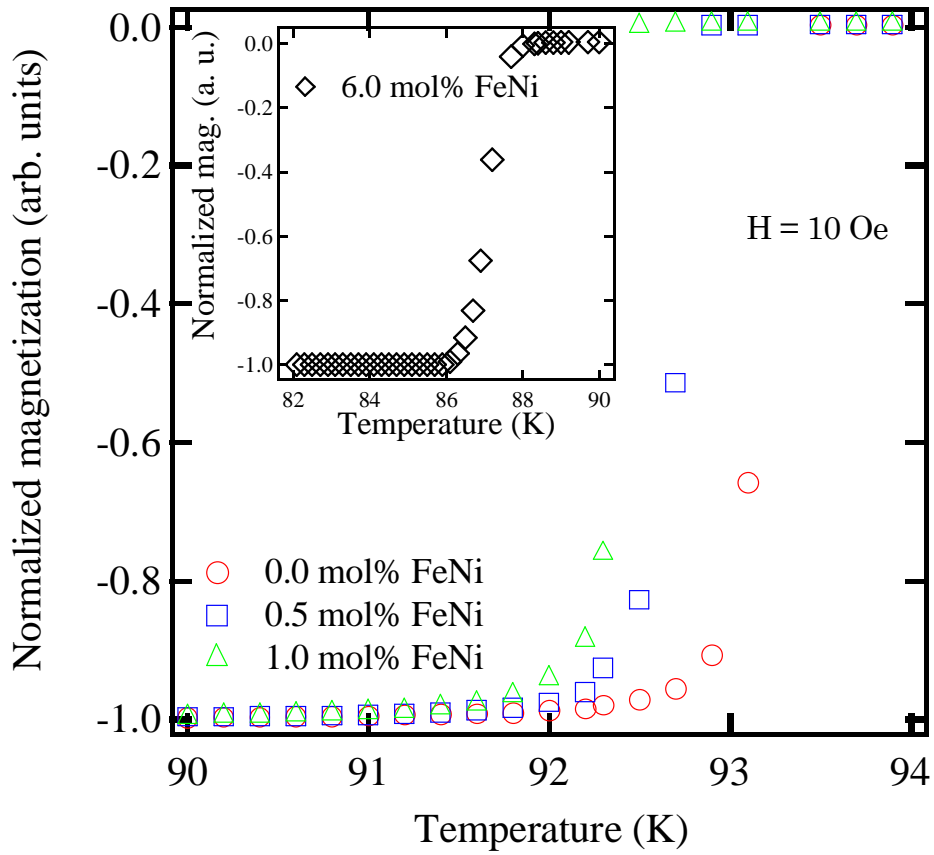


図 5-7 Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体(A5)の添加量依存性に対する臨界温度推移図

5-3-3 Fe-Ni 添加バルク体の捕捉磁束測定

異なった添加量のFe-Ni合金粒子を添加したGd123バルク体の捕捉磁束測定はホール素子をバルク表面から0.5 mm 上方を走査させて測定した。

図 5-8 は本実験で使用した異なった添加量の Fe-Ni 合金粒子を添加した Gd123 バルク体の上方から撮影した写真である。表 5-3 と図 5-9 に捕捉磁束量の数値の表と各条件の Gd123 バルク体の捕捉磁束分布の断面図を示している。

0.5 mol% Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルクでは最大捕捉磁束密度と総磁束量がそれぞれ 0.607 T、39.85 μWb を示した。この結果から、磁性粒子を添加しない純粋のバルク体の最大捕捉磁束密度と総磁束量に比較して、42.8 %、11.1 % 向上していることが明らかになった。この結果は J_c -B 測定の結果と一致する。

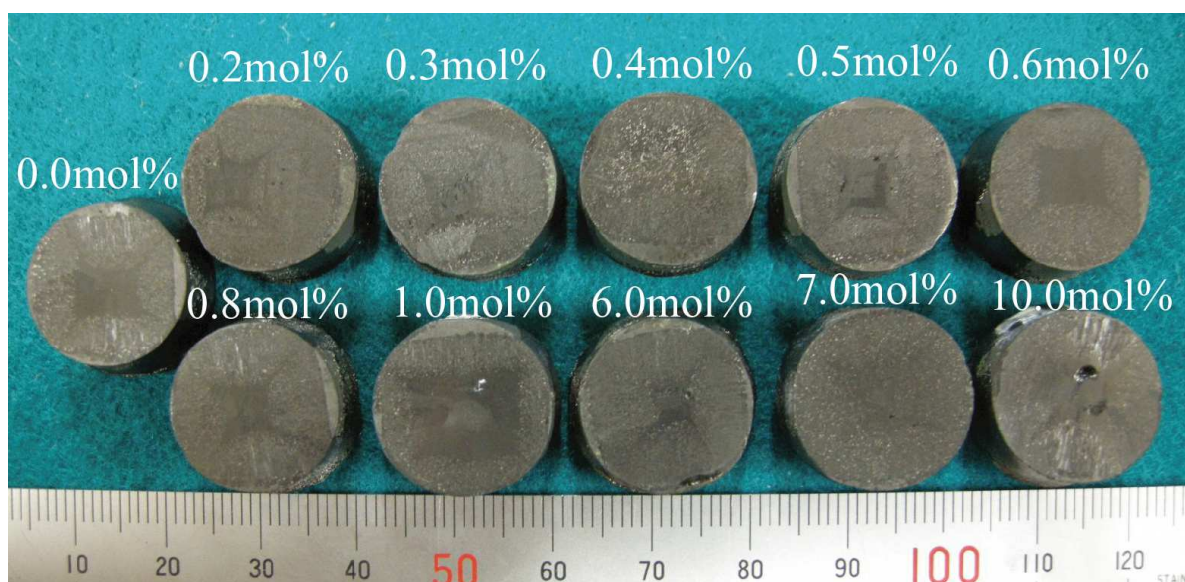


図 5-8 異なる量の Fe-Ni 粒子添加バルク体の上部写真.

表 5-4 Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体の捕捉磁束量

添加量(mol%)	最大捕捉磁束密度 (T)	総磁束 (μWb)
0.0	0.425	36.04
0.2	0.425	37.48
0.4	0.530	38.74
0.5	0.607	39.85
0.6	0.507	38.34
0.8	0.483	36.50
1.0	0.481	37.86
6.0	0.157	14.78

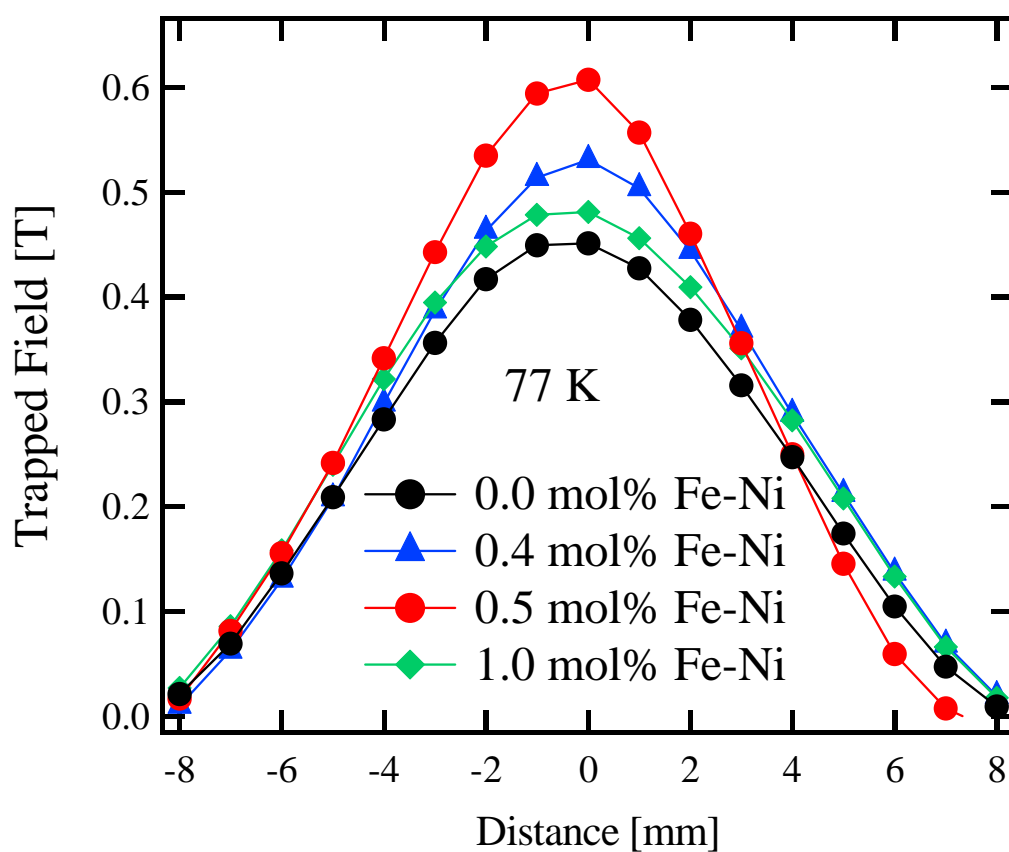


図 5-9 Fe-Ni 粒子を添加した Gd123 バルク体の捕捉磁束分布の横方向断面図

5-3-4 Fe-Ni 添加バルク体の微細構造観察

Gd123バルク体の超電導特性においてFe-Ni粒子添加がどのような影響を及ぼしているのか研究するために、走査型電子顕微鏡（SEM）を使用してそのバルク体の微細構造を観察した。観察したバルク体の位置は図 5-3 に示すA5 であり、c 軸に沿った方向から0.0 - 0.6mol% Fe-Ni添加バルク体の内部を観察した(図 5-10)。白い小さい部分はGd211粒子を表している。図 5-10 のSEM像を基に、Gd211粒子サイズ分布の統計を表 5-4に示す。Gd211粒子サイズは1 μm 以下 (S) と1 μm 以上 (L) の2種類に分類する。この表 5-4 からGd123母相中のGd211粒子の総数は、2 種類に分類した場合を考える。Gd123母相中のGd211粒子の総数は、3024 μm^2 の範囲内においてFe-Ni添加粒子を添加することにより、1 μm 以上の粒子サイズより1 μm 以下の粒子サイズが粒子を添加していないバルク体の51個から6.0 mol% Fe-Ni添加の148 個と2.9 倍増加した。そして、Fe-Ni粒子を添加することにより、Gd211粒子は1 mm 以下と微小なサイズの割合が S / L の比が粒子を添加していないバルク体の1.16 倍から6.0 mol% Fe-Ni添加の2.18 倍と増加した。

このことから、微細にピン止め点が点在することで磁束ピン止め効果が向上したと推察した。この振る舞いはFe-B粒子添加効果と同様であるといえる [8]。

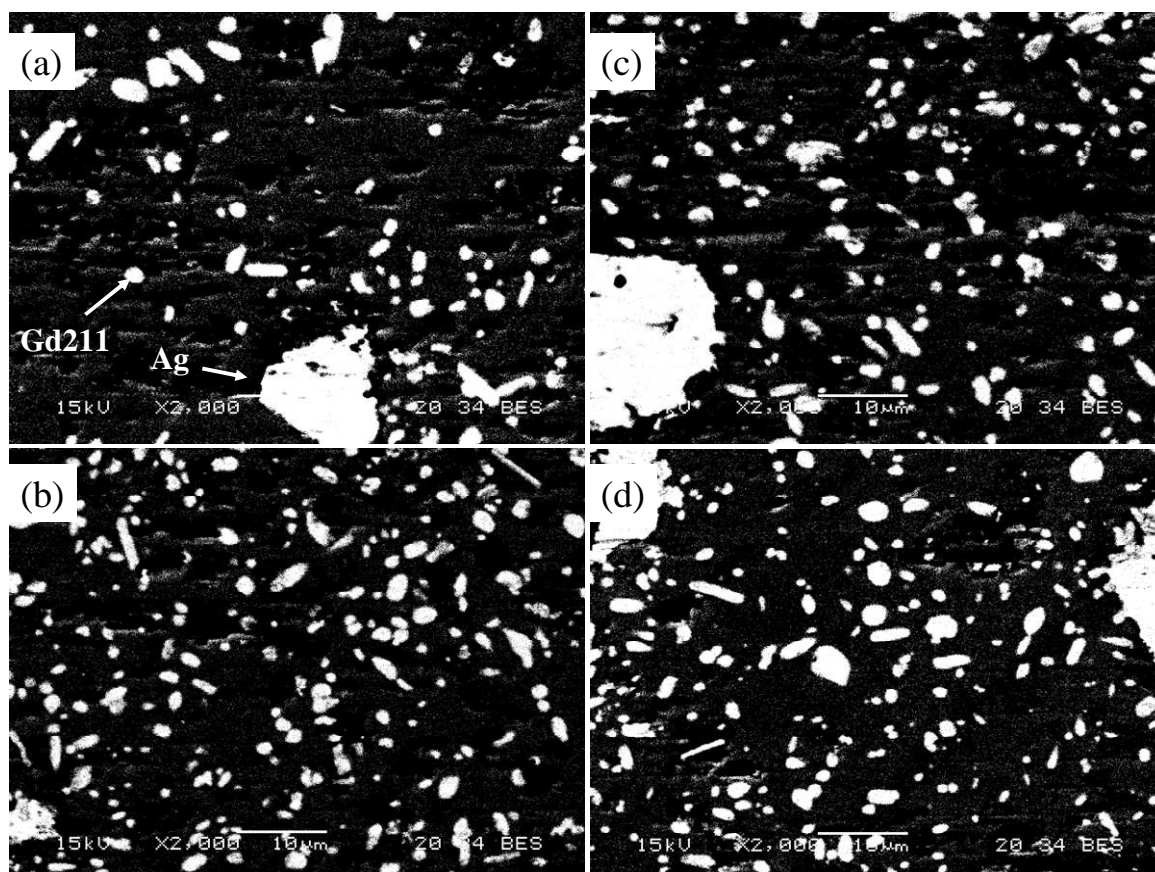


図 5-10 Gd123 バルク体の A5 部分の c 軸表面の SEM 画像 (a) 0.0 mol% Fe-Ni 添加, (b) 0.5 mol% Fe-Ni 添加, (c) 1.0 mol% Fe-Ni 添加 (d) 6.0 mol% Fe-Ni 添加

表 5-5 図 5-10 の SEM 像から得られた Gd211 粒子総数の統計

添加量 [mol%]	1 μm 以下 (S)	1 μm 以上 (L)	総数	S/L
0.0	51	44	95	1.16
0.5	120	79	199	1.52
1.0	100	50	150	2.00
6.0	148	68	216	2.18

5-4 まとめ

この章では、Fe-Ni 合金粒子を添加した Gd-Ba-Cu-O バルク超電導体を作製した。GdBa₂Cu_{3-x}FeNi_xO_{7- δ} の XRD パターンは、Fe-Ni 合金が比較的高い分解温度であるために、Fe と Ni が Cu-O 面と CuO 鎖の Cu サイトにそれぞれ置換されていることを示した。

超電導特性の J_c - B 特性は 0.5 mol% Fe-Ni を添加した Gd123 バルク体が最適であり、外部磁場 1.5 T 付近でかなり大きい第 2 ピークを示した。また、Fe と Ni が Cu サイトに置換することで δT_c -と δI -ピン止め効果は複合的な作用を及ぼすと考察した。0.5 mol% Fe-Ni 粒子を添加したバルクでは最大捕捉磁束密度と総磁束量がそれぞれ 0.607 T、39.85 μWb を示した。この結果から、磁性粒子を添加しない純粋のバルク体の最大捕捉磁束密度と総磁束量に比較して、42.8 %、11.1 %向上していることが明らかになった。SEM による微細構造観察結果から、Fe-Ni 粒子を添加量が増加するにつれて、Gd211 粒子のサイズが微細化され、密度が増加することが観測された。このことは、微細構造として磁束ピン止め効果の向上に寄与している一因となると考えられた。

第6章 Fe₂O₃ 粒子及び NiO 粒子の添加効果

6-1 本章の目的

Gd123 バルク体の溶融成長過程において、Fe-B 合金粒子は分解していると示唆されたと報告がある [15]。このことから、Gd123 バルク体の溶融成長過程において Fe-Ni 合金も分解し、超電導母相の Cu サイトに Fe 及び Ni が置換する部分が存在すると考えられる。そのため、本研究では、前章で述べてきた Gd123 バルク超電導体に対する Fe-Ni 合金粒子の添加効果が、その合金粒子の磁性特性による磁気ピン止め効果もしくは、添加粒子の置換によるピン止め効果の寄与なのかを明らかにすることを目的とする。

6-2 実験方法

GdBa₂Cu₃O_{7-y} 粉末（豊島製作所㈱製）と Gd₂BaCuO₅ 粉末（豊島製作所㈱製）を Gd123 : Gd211 = 10 : 4 (モル比) の割合で秤量し、Pt (石福金属興業㈱製) を 0.5 wt%、Ag₂O （豊島製作所㈱製）を 10 wt % 添加する。そして、Fe₂O₃ と NiO 粒子を表 6-1 の条件で添加する。その混合粉を Al₂O₃ 乳鉢で、手動と自動あわせて 6 時間混合した。その後、φ 20 mm の金型を用いて一軸方向プレスで約 19.6 MPa の圧力で成型を施したものを前駆体とした。成形後の前駆体のサイズは φ 20 mm、厚さ 9 mm である。

図 6-1 のように、その前駆体は Y 安定化 ZrO₂ 支持棒と Y123 の上に配置されている。Y123 を前駆体の下部に設置した目的は結晶溶融成長をより促進させるためである。それら試料は TSMG 法により溶融結晶成長を行なった。その時の温度プログラムは表 6-2 の通りである。そして、最終的な試料サイズは直径約 17 mm × 8 mm であった。

超電導特性を測定するために、カンタムデザイン社の磁化測定装置を使用した。測定用のサンプルとしてバルク超電導体の一部を図 6-3 の位置から 2 mm × 2 mm × 1 mm のサイズに切り出した。そのサンプル片は c 軸に対して垂直方向に磁場を印加することによって磁化測定を行なった。

表 6-1 添加粒子の添加量

添加粒子	添加量 (mol%)		
Fe ₂ O ₃	0	0.2	0.5
NiO	0	0.2	0.5

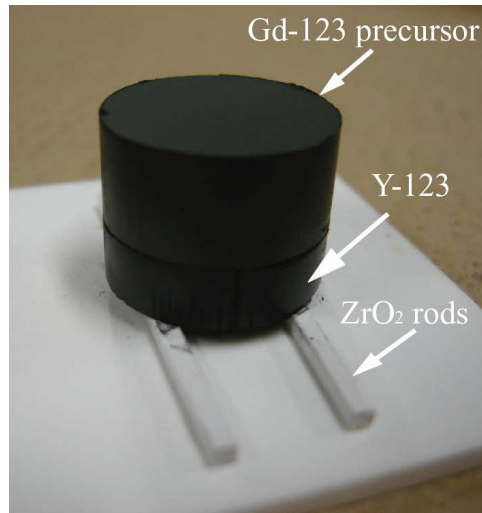


図 6-1 熔融熱処理のための ZrO_2 棒、Y123 及び Gd123 前駆体の配置図

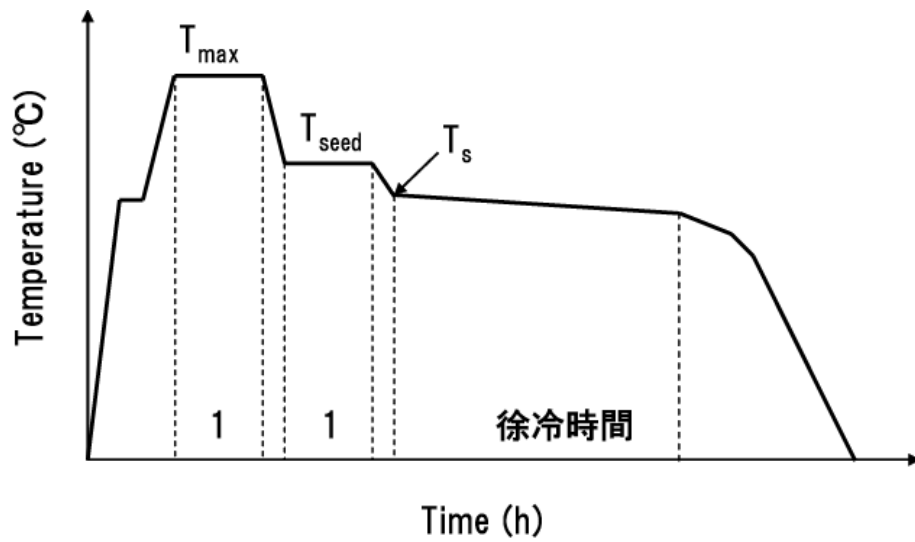


図 6-2 熔融成長の熱処理パターン

表 6-2 Hot-seeding の熱処理条件表

	最高保持温度 (T_{max})[°C]	種付け温度 (T_{seed})[°C]	徐冷温度開始温度 (T_g)[°C]	徐冷速度 [°C/h]	徐冷時間 [h]
試料	1100	1020	1010	0.25	100

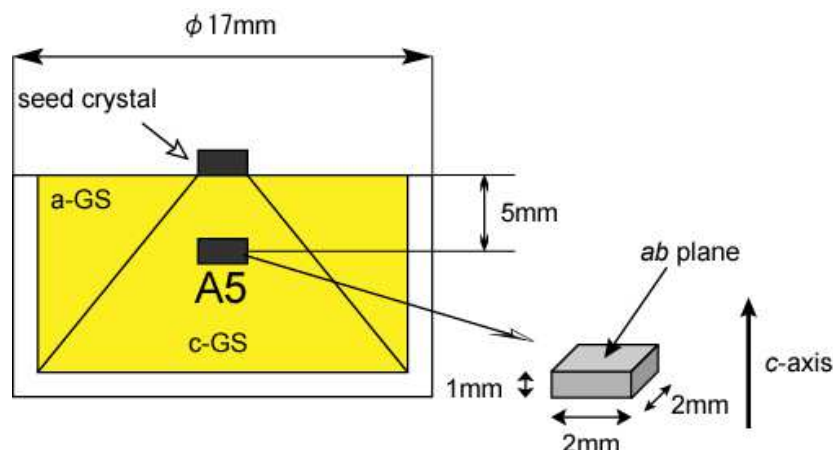


図 6-3 Gd123 バルク体の切り出し位置図

6-3 結果及び考察

図 6-4 に Fe_2O_3 もしくは NiO を添加した Gd123 バルク超電導体の結晶熔融成長した上部写真図を示す。それら作製した試料を図 6-3 の A5 の位置から $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のサイズの試料片として切り出した。その試料片の超電導特性を測定したグラフを図 6-5 と図 6-6 に示す。図 6-5 は臨界転移温度 (T_c) 推移を示し、表 6-4 に T_c の数値を示した。粒子を添加していないバルク体の T_c 開始温度は 93.5 K を示し、 Fe_2O_3 添加ではほとんど減衰が見られない。 NiO 添加では 0.5 mol\% の添加量で T_c 開始温度が 92.9 K を示し、他条件と比較して若干 T_c は減衰の傾向にある。これは Ni が超電導母相の CuO 面に置換あるいは侵入することにより、超電導を破壊しているためだと考えられる。

図 6-6 は各条件で作製した磁性粒子を添加した Gd123 バルク体の A5 の J_c - B 曲線図である。 Fe_2O_3 を添加したバルク体は低磁界中において、特に零磁場中で約 32000 A/cm^2 から約 49000 A/cm^2 と 1.5 倍向上した。 NiO を添加したバルク体は中磁界において、 $1 - 4\text{ T}$ の範囲で粒子を添加していないバルク体より大幅に向上し、大きな第 2 ピークを示した。これらの結果は、 Fe_2O_3 添加効果は低磁界中において、 NiO 添加効果は中磁界中において、それぞれ向上することを示唆している。これらのことから、 Fe 添加効果は δI -ピン止め効果が高く、 Ni 添加効果は δT_c -ピン止め効果が高くピン止め効果にそれぞれ寄与していることが分かった。これは、 Fe-Ni 合金粒子の Gd123 バルク体に対する添加は δT_c -及び、 δI -ピン止め効果による寄与が大きいことを示唆していることが分かった。

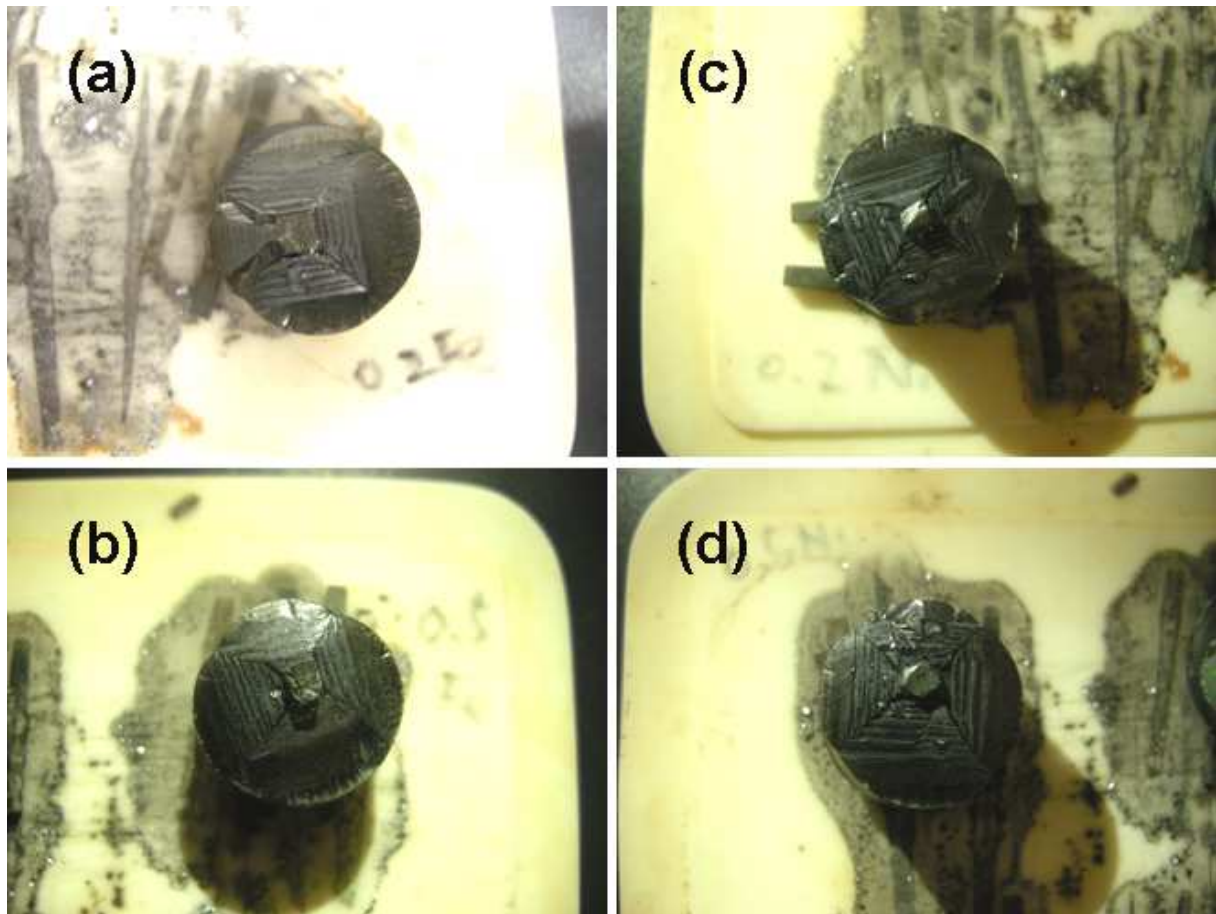


図 6-4 Gd123 バルク体の上部写真図 (a) 0.2 mol% Fe_2O_3 添加バルク体 (b) 0.5 mol% Fe_2O_3 添加バルク体 (c) 0.2 mol% NiO 添加バルク体 (d) 0.5 mol% NiO 添加バルク体

表 6-3 臨界温度推移

条件	T_c 開始温度 [K]	臨界温度 [K]
0.0 mol% 添加粒子	93.5	92.2
0.2 mol% Fe_2O_3	93.7	91.9
0.5 mol% Fe_2O_3	93.2	92.2
0.2 mol% NiO	93.7	92.2
0.5 mol% NiO	92.9	91.5

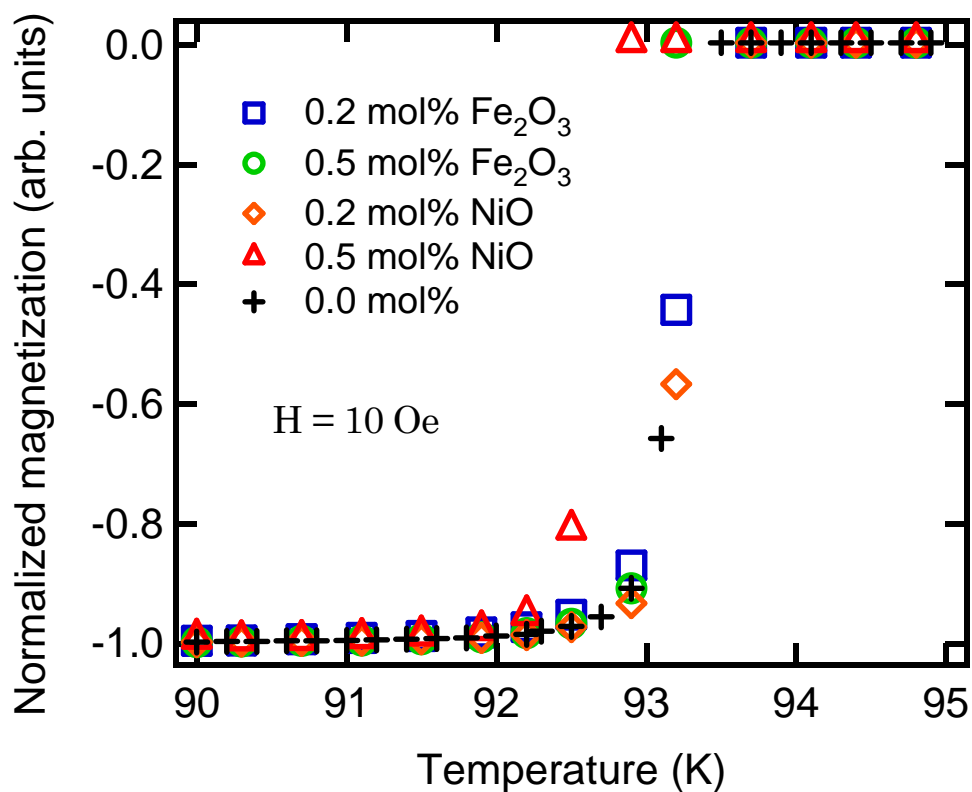


図 6-5 磁性粒子を添加した Gd123 バルク体の臨界温度推移図。

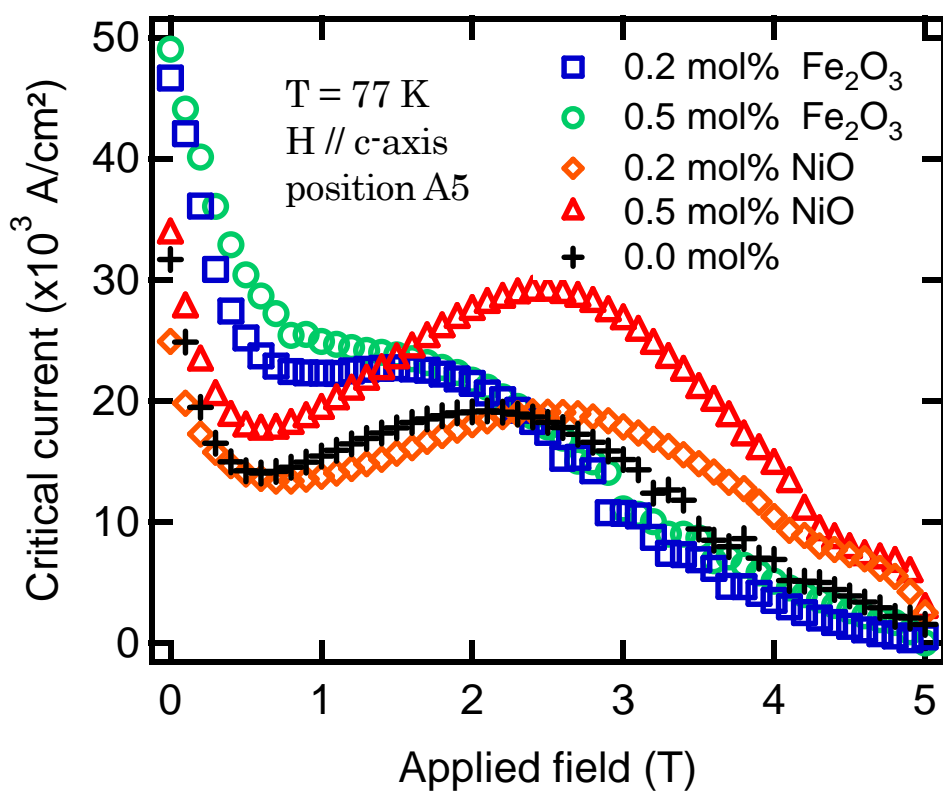


図 6-6 77 K における磁性粒子を添加した Gd123 バルク体の J_c - B 曲線図。

第7章 総括

本研究では、種々の磁性合金粒子を添加させた **Gd-Cu-Ba-O** バルク超電導体を溶融法で作製し、磁化特性と着磁特性を測定することによって、捕捉磁束の向上を追求し、ピン止め中心の導入に新たな一面を付け加えようと試みた。これらの研究の総括を述べる。

・種々の Fe 系合金粒子を添加した Gd 系バルク超電導体

Fe 系合金粒子を添加した **Gd-Ba-Cu-O** バルク超電導体 (**Gd123** バルク体) を作製することに成功した。そのバルク体の J_c は 0.5 T 以上の外部磁場下で劇的な向上を示した。特に、0.4 mol% の Fe-Ni と Fe-Ga を添加した **Gd123** バルク体は外部磁場 1.5 T 付近で大きな第 2 ピークを示し、この磁場下で 26000 A/cm^2 の値を示した。これは **Gd123** 超電導母相の Cu サイトに対して Fe、Ni、Ga が置換あるいは侵入することにより、 δT_c - 及び δI -ピン止め効果が寄与していると考察した。

0.4 mol% の Fe-Ni 粒子を添加したバルク体は粒子を添加していないバルク体に比べて最大捕捉磁束密度と総磁束量がそれぞれ 55 %、54 % 向上した。

SEM による微細構造観察結果から、Fe-Ni 粒子を添加量が増加するにつれて、**Gd211** 粒子のサイズが微細化され、密度が増加することが観測された。このことは、微細構造として磁束ピン止め効果の向上に寄与している一因となると考察した。

・バルク超電導体の結晶溶融成長の最適化

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ をリキッドソースとして使用した **Gd123** バルク体を作製することに成功し、最適な結晶溶融成長を形成することができた。リキッドソースの有無によって結晶成長のサイズ及び捕捉磁束の結果は双方約 2 倍程度の向上を確認した。

・Fe-Ni 合金粒子を添加による Gd123 バルク超電導体

Fe-Ni 合金粒子を添加した **Gd123** バルク超電導体を作製した。 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{FeNi}_x\text{O}_{7-\sigma}$ の XRD パターンは、Fe-Ni 合金が比較的高い分解温度であるために、Fe と Ni が Cu-O 面と CuO 鎖の Cu サイトにそれぞれ置換あるいは侵入されていることを示した。

超電導特性の J_c - B 特性は、0.5 mol% の Fe-Ni 粒子の添加によるバルク体作成が最適であることを示し、外部磁場 1.5 T 付近で劇的に高い第 2 ピークを示した。また、Fe と Ni が Cu サイトに置換することで δT_c -と δI -ピン止め効果は複合的な作用を及ぼすと考察した。捕捉磁束測定の結果は最大捕捉磁束密度と総磁束の数値が粒子を添加していないことより 0.5 mol% Fe-Ni 添加バルク体はそれぞれ 42.8 %、11.1 % 増加する結果となった。本研究において、Fe-Ni を添加して、バルク体サイズ $\phi 17 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm}$ で、最大捕捉磁束密度は 0.607 T を示し、最大の値であった。

SEM による観察結果から、Fe-Ni 粒子の添加量が増加するにつれて、**Gd211** 粒子のサイズが微細化され、密度が増加することを観測した。このことは、微細構造として磁束ピン止め効果の向上に寄与している一因となると考察した。

・ Fe_2O_3 粒子及び NiO 粒子の添加効果

Fe_2O_3 及び NiO を添加した Gd123 バルク超電導体の結晶熔融成長を作製した。粒子を添加していないバルク体の T_c 開始温度は 93.5 K を示し、 Fe_2O_3 添加はほとんど減衰が見られない。 NiO 添加は 0.5 mol\% の添加量で T_c 開始温度が 92.9 K を示し、他条件と比較して T_c は減衰した。 Fe_2O_3 添加バルク体は低磁界中において、特に零磁場中で 32000 A/cm^2 から 49000 A/cm^2 と 1.5 倍向上した。 NiO 添加バルク体は中磁界において、 $1 - 4\text{ T}$ の範囲で粒子を添加していないバルク体より大幅に向上し、大きな第2ピークを示した。これらの結果は、 Fe_2O_3 添加効果は低磁界中において、 NiO 添加効果は中磁界中において、それぞれ向上することを示唆している。これらの事から、 Fe 添加効果は δI -ピン止め効果の効果が高く、 Ni 添加効果は δT_c -ピン止め効果の効果が高く磁束ピン止め効果にそれぞれ寄与していることが分かった。

磁性合金粒子は J_c を向上させることが分かった。特に Fe-Ni 合金粒子をバルク超電導体に添加することで、一般的に磁場中では低下してしまう J_c を、ピーク効果により改善させることができた。そして、定常磁場着磁において実際に捕捉磁束密度を向上させることを明らかにした。

これらの添加効果による改善は Fe 及び Ni の粒子が $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\sigma}$ の Cu サイトに置換あるいは侵入することによって δT_c -と δI -ピン止め効果は複合的な作用を及ぼすと考察した。一方、もし磁性ピン止め効果が存在するならば、磁性粒子に磁束が引寄せられ、本来ピン止め点として機能するコア (Gd211 や結晶欠陥など) に捕捉された磁束にかかるローレンツ力が減少し、臨界電流密度が向上する。しかし現状、磁性による磁性ピン止め効果の存在を確かめることができていない。それは、 Fe 系磁性合金粒子を Gd123 母相と反応させずに熔融成長させることは現在困難であるためである。そのため今後の展望としては磁性合金粒子を熔融成長時に Gd123 母相に取り込まれないような手法を考えなければならない。

バルク超電導体における磁束の増大は達成することができた。しかしながら Gd123 の線材と比較するとまだ J_c - B 特性は劣る。バルクは線材をコイルに巻いたものと比較して圧倒的に限られたエリアの磁束密度は高い。更に磁性粒子添加による研究を進めることによって、磁場中における臨界電流密度及び、捕捉磁束を更に高めることができるであろう。

参考文献

- [1] J.G.Bednorz and K.A.Müller: Z.Phys. B 64 (1986) 189.
C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi, and I. Hirabayashi, *Physica C*, Vol. 426-431, pp. 613-617, 2005
- [2] C. Xu, A. Hu, M. Ichihara, M. Izumi, Y. Xu, N. Sakai, and I. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, pp. 023002 (6pp), 2009
- [3] B. Li, K. Xu, S. Hara, D. Zhou, Y. Zhang, and M. Izumi, "Enhanced pinning effect in air-processed Gd-123 bulk superconductors with BaTiO₃ addition," *Physica C*, Vol. 475, pp. 51-56, 2012
- [4] C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi, and I. Hirabayashi, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 18, pp.1082-1088, 2005
- [5] M. G. Blamire, R. B. Dinnar, S. C. Wimbush, and J. L. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 22, pp. 025017 (6pp), 2009
- [6] Y. Xu, M. Izumi, K. Tsuzuki, Y. Zhang, C. Xu, M. Murakami, N. Sakai, and I. Hirabayashi, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 22, pp.095009 (6pp), 2009
- [7] K. Xu, K. Tsuzuki, S. Hara, D. Zhou, Y.Zhang, M. Muragami, D. Nishio-Hamane, and M. Izumi, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 24, pp. 085001 (7pp), 2011
- [8] H.Kamerlingh onnes: Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911).
- [9] J.Barden, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer: Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- [10] M.K.Wu, J.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, U.Q.Wang and C.W.Chu: Phys.Rev.Lett. 58 (1987) 908.
- [11] 村上雅人:高温超伝導の材料科学-応用の礎として-, 内田老鶴圃 (1999).
- [12] 伊藤住孝, Y-Ba-Cu-O 超電導体バルク磁石のパルス着磁に関する基礎的研究と同期機への応用, (1997).
- [13] Chen S Y, Chen I G, Liao Y C and Wu M K 2005 *J. Mater. Res.* 20 482
- [14] Chen S Y, Wang C C, Chen I G and Wu M K 2005 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 15 3742
- [15] K. Xu, "Study of structure and magnetic properties in the magnetic particles doped semiconductor and Gd-Ba-Cu-O superconducting systems", PhD Thesis, TUMST, 2011
- [16] S.Jin, T.H.Tiefel, R.C.Sherwood, M.E.Davis, R.B.van
Dover, G.W.Kammalott, R.A.Fastnacht and H.D.Keith: Appl.Phys. Lett.52 (1988) 2074.
- [17] K.Salama, V.selvanabuckam, L.Gao and K..Sun: Appl.Phys. Lett.54 (1989) 2352.
- [18] 森田充, 松田昭一: NSMF NEWS No.10 (1988) p.15.
M.morita, K.miyamoto, K.Doi, M.Murakami, K.Sawano and S.Matsuda: Physica C 172 (1990) 383.
- [19] M.Murakami, M.Morita, K.Doi and K.Miyamoto: Jpn.J.Appl.Phys. 28 (1989) 1189.
- [20] M.murakami, S.I.Yoo, T.Higuchi, N.Sakai, J.Weltz, N.Koshizuka and
II (Springer-Verlag,Tokyo,1990) p.285.
- [21] M.murakami, S.I.Yoo, T.Higuchi, N.Sakai, J.Weltz, N.Koshizuka and

- S.Tanaka: Jpn.J.Appl.Phys. 33 (1994) L715.
- [22] S.I.Yoo, N.Sakai, H.Takaichi, T.Higuchi and M.Murakami: Appl.Phys. Lett65. (1994) 633
- [23] S.I.Yoo, M.Murakami, N.Sakai,T.Higuchi and S.Tanaka: Jpn.J.Appl.Phys. 33 (1994) L1000.
- [24] M.murakami, N.Sakai, T.Higuchi and S.I.Yoo: Supercond.Sci.Technol.9 (1996) 1015.
- [25] M.Morita, S.Takebayashi, M.Tanaka and K.kimura: Adv.Supercond.III (Tokyo,1991) p.733.
- [26] A.Kondo, S.Kagiya, H.Takaichi, N.Sakai, M.Mukakami, H.Hijimoto, N.Nakamura, N.Koshizuka and S.Tanaka: Proc.Inter.Workshop on Spuercond.Honolulu, Hawaii (1992) 733.
- [27] N.Ogawa, I.Hirabayashi and S.Tanaka: Physica C 177 (1991) 101.
- [28] M.Morita, M.Tanaka, S.Takebayashi, K.Kimura, K.Miyamoto and K.Sawano: Jpn.J.Appl.Phys. 30 (1991) L813.
- [29] 坂井直道、出口真也、劉相任、村上雅人、日本金属学会誌 9 (1997) 920.
- [30] Z.G.Fan, Y.Q.Shan, W.H.Wang, X.W.Wang, D.H.Sho and Z.X.Zhao : Physica C 282-287 (1997) 495.
- [31] S.Parikh,et al.: Supercond.Sci.Technol., 7 (1994) 455.
- [32] R.Hedderich, et al.: Appl.Phys.Lett 66 (1995) 3215.
- [33] 小笠原慶、坂井直道、村上雅人: RE123 バルク超伝導体のサブグレイン構造と超伝導特性, 低温工学 vol.37 no 11 (2002) 645.
- [34] 小方正文、水野克俊: 世界の高温度超電導線材の現状, RTRI REPORT Vol. 25, No. 3, Mar. 2011
- [35] Foltyn S R, Civale L, Macmanus-Driscoll J L, Jia Q X, Maierov B, Wang H and Maley M 2007 *Nat. Mater.* 6 631.
- [36] Xu C, Hu A, Sakai N, Izumi M and Hirabayashi I (2005) *Supercond. Sci. Technol.* 18 1082.
- [37] Muralidhar M, jirsa M, Sakai N and Murakami M, (2003) *Supercond. Sci. Technol.* 16 R1.
- [38] Muralidhar M, Sakai N, Jirsa M, Murakami M and Hirabayashi I (2008) *Appl. Phys. Lett.* 92 162512.
- [39] Robinson J W A, Piano S, Burnell G, Bell C and Blamire M G (2006) *Phys. Rev. Lett.* 97 177003.
- [40] Koch C C and Love G R (1969) *J. Appl. Phys.* 40 3582.
- [41] Kayali M A 2005 *Phys. Rev. B* 71 024515.
- [42] Velez M, Martin J I, Villegas J E, Hoffmann A, Gonzalez E M, Vicent J L and Schuller I K (2008) *J. Magn. Magn. Mater.* 320 2547.
- [43] M G Blamire, R B Dinner, S C Wimbush and J L MacManus-Driscoll , Supercond. Sci. Technol. 22 (2009) 025017 (6pp).
- [44] 早稻田嘉夫、松原英一郎著、X線構造解析 内田老鶴圃
- [45] 増本 量、山本 達治 「新合金「センダスト」及び Fe-Si-Al 系合金の磁氣的並に電氣的性

質に就て」日本金属学会誌 - 第 1 巻第 03 号 1937 年 3 月 P127-135

- [46] 日本金属学会編者、「鉄鋼材料便覧」、1967 年 6 月 30 日
- [47] M.R. Koblishka, M. Muralidhar, and M. Murakami, "Flux pinning in ternary (Nd_{0.33}Eu_{0.33}Gd_{0.33})Ba₂Cu₃O_y melt-processed superconductors," Appl. Phys. Lett., Vol. 73, pp. 2351 (3pp), 1998
- [48] J.M.S. Skakle, "Crystal chemical substitutions and doping of $YBa_2Cu_3O_x$ and related superconductors," Mater. Sci. Eng., Vol. R23, pp. 1-40, 1998
- [49] Y. Shiohara, A. Endo, "Crystal growth of bulk high- T_c superconducting oxide materials" Mater. Sci. Eng., Vol. R19, pp. 1-86, 1997
- [50] D. Zhou, S. Hara, B. Li, K Xu, J. Noudem and M. Izumi¹, Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 015003 (9pp)

謝辞

本研究は、東京海洋大学システム物理物理工学研究室で行われた。指導教授として、指導・助言を頂いた和泉 充教授に深く感謝いたします。とくに、バルク高温超電導体の作製および実験について指導・助言を頂いた博士後期課程 3 年の都築啓太氏及び、博士後期課程 3 年の周迪帆氏に深くお礼を申し上げます。研究を実施するにあたり、東京大学物性研究所物質設計評価施設の山内 徹技官及び浜根 大輔技官には SQUID による磁化測定及び走査型電子顕微鏡の測定の手法について御教授していただきましたことに深く感謝いたします。

そして研究室の大貫等助教、並びに博士後期課程の李備戰 (D3)、博士前期課程の綿崎将大氏 (M2)、加瀬信太郎氏(M1)、佐藤嶺氏(M1)には、知識や実験手法、またその技術の習得という面においても非常に力を貸していただきましたことに深く感謝いたします。また、当研究室を卒業された、徐坤博士(現在: Department of Physics and Electronic Engineering, Qujing Normal University)、三木基寛博士、Felder Brice 博士には様々な助言や指導をしていただいたことに深く感謝いたします。

最後に、常日頃から暖かく見守ってくださった両親に深く感謝いたします。

付録

発表リスト

学会発表

発表 2 回 連名 4 回 計 6 回

論文発表

共著筆頭 1 編 共著 4 編 計 5 編

学会発表リスト

- [1] “磁性粒子添加による Gd 系溶融成長バルク超電導体の捕捉磁束増大に関する研究”
春季低温工学・超電導学会 2010 年 12 月 1 日 – 12 月 3 日（鹿児島）
都築 啓太, 原 章悟, 三木 基寛, FELDER Brice, 鄧 自剛, 和泉 充（東京海洋大）
- [2] “Enhancement of the Critical Current Densities and Trapped Flux of Gd-Ba-Cu-O Bulk HTS Doped With Magnetic Particles”
K. Tsuzuki, S. Hara, Y. Xu, M. Morita, H. Teshima, O. Yanagisawa, J. Noudem, C. Harnois, M. Izumi,
Applied Superconductivity Conference, Aug. 1 - Aug. 6, 2010, Washington, D.C., USA
- [3] “Enhancement of critical current density and trapped magnetic flux of Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors by Fe-containing alloy particles doping”
S. Hara, K. Xu, D. Zhou, K. Tsuzuki, M. Izumi
24th International Symposium on Superconductivity, Dec. 24 - Dec. 26, 2011, Tokyo, Japan
- [4] “Doping effect of Fe-Ni alloy particles on flux pinning in Gd-Ba-Cu-O bulk superconductor”
S. Hara, D. Zhou, B. Li, M. Izumi
Applied Superconductivity Conference, Oct. 7 - Oct. 12, 2012, Portland, Oregon, USA
- [5] “Process technology and superconducting properties of bulk HTS with multi-RE elements”
D. Zhou, B. Li, S. Hara, K. Xu, K. Tsuzuki, M. Miki, B. Felder, M. Izumi
Applied Superconductivity Conference, Oct. 7 - Oct. 12, 2012, Portland, Oregon, USA
- [6] “Recrystallization of impurities on the enhancement of flux pinning in textured Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors”
B. Li, D. Zhou, S. Hara, K. Xu, M. Izumi
Applied Superconductivity Conference, Oct. 7 - Oct. 12, 2012, Portland, Oregon, USA

- [1] "Enhancement of the Critical Current Densities and Trapped Flux of Gd-Ba-Cu-O Bulk HTS Doped With Magnetic Particles"
K. Tsuzuki, **S. Hara**, Y. Xu, M. Morita, H. Teshima, O. Yanagisawa, J. Noudem, C. Harnois, M. Izumi, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 21(3), pp. 2714-2717

- [2] "Microstructural and superconducting properties in single-domain Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors with *in situ* formed Fe₃O₄ ferrimagnetic particles"
K. Xu, K. Tsuzuki, **S. Hara**, D. Zhou, Y. Zhang, M. Murakami, D. Nishio-Hamane, M. Izumi, Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 085001 (7pp)

- [3] "Enhanced pinning effect in air-processed Gd-123 bulk superconductors with BaTiO₃ addition,"
B. Li, K. Xu, **S. Hara**, D. Zhou, Y. Zhang, and M. Izumi, Physica C, Vol. 475, pp. 51-56, 2012

- [4] "Doping Effect of Fe-Ni Alloy Particles on Flux Pinning in Gd-Ba-Cu-O Bulk Superconductor"
S. Hara, D. Zhou, B. Li, M. Izumi, IEEE Trans. Vol.23 (3), pp. 7200804 (4pp), 2013

- [5] "Significant improvement of trapped flux in bulk Gd-Ba-Cu-O grains fabricated by a modified top-seeded melt growth process"
D. Zhou, **S. Hara**, B. Li, K. Xu, J. Noudem, M. Izumi, Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 015003 (9pp)

Doping Effect of Fe-Ni Alloy Particles on Flux Pinning in Gd-Ba-Cu-O Bulk Superconductor

Shogo Hara, Difan Zhou, Beizhan Li, and Mitsuru Izumi

Abstract—Enhancement of the critical current density (J_C) and trapped flux density (B_T) of bulk high-temperature superconductor are essential for large-scale applications. Introducing artificial pinning centers into the superconducting matrix has been proved to be an effective way to enhance J_C and B_T . It has been suggested that the ferromagnetic particles doping may provide higher pinning potential. The doping effects of Fe-B soft magnetic particles for $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ (Gd123) bulk were reported previously. In the present work, we reported the improvements in both J_C and B_T of Gd123 bulk doped by Fe-Ni alloy particles. To make sure a uniform distribution of the dopant, Fe-Ni alloy particles, with amount varied from 0 to 20 mol%, were initially added to prepare Gd123 precursor powders for the bulk processing. X-ray diffraction showed a tetragonal-orthorhombic transition of Gd123 crystal structure with increasing doping amount. The in-field J_C was greatly enhanced by the Fe-Ni particles doping and the optimal doping amount was found to be 0.5 mol%. The microstructure of the bulk samples were also investigated by scanning electron microscopy. The great improvement of trapped flux by Fe-Ni doping was considered to be benefit for practical applications.

Index Terms—Critical current density, doping effect, Fe-Ni alloy, flux pinning, Gd-Ba-Cu-O bulk, tetragonal-orthorhombic transition, trapped magnetic flux.

I. INTRODUCTION

THE top-seeded melt-growth (TSMG) method has been widely used to fabricate a large grain RE-Ba-Cu-O (RE denotes rare earth element) with an excellent magnetic flux trapping capability leading to a great potential for large-scale applications [1]. It is well known that size refinement and distribution of $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ (Gd211) particles, and addition of artificial pinning centers are essential to enhance the critical current density and trapped magnetic flux of Gd-Ba-Cu-O bulk. Various kinds of metal oxides e.g. ZrO_2 [2]–[4] and $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{MCuO}_{11}$ ($M = \text{Zr}, \text{U}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Hf}, \text{Nb}$) particles [5], [6] have been introduced into the matrix as the second phase particles to enhance the flux pinning. Meanwhile, some new candidates of pinning centers are expected e.g. soft ferromagnetic particles [7]. We have reported that Fe-B ferromagnetic alloy particles doping dramatically improves the performance of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ (Gd123) bulk [8], and the specific doping

effect of Fe-B particles investigated by microstructure observation was published recently [9]. In the present paper, we report the doping effect of Fe-Ni alloy particles in Gd123 bulks.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

For an uniform doping effect, Fe-Ni particles were added to the mixed Gd_2O_3 , BaO_2 and CuO to synthesize Gd123 precursor powder. The doping amount was varied from 0 to 20 mol% to obtain the compounds denoted as $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\sigma}$ ($M = \text{Fe}_{0.5} - \text{Ni}_{0.5}$; $x = 0.0, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.008, 0.01, 0.06, 0.07, 0.1, 0.2$). Commercially available Gd211 ($< 3 \mu\text{m}$), Ag_2O and Pt were used as starting materials. Ag_2O and Pt particles were added in order to improve the mechanical properties and inhibit the coarsening of Gd211 secondary-phase particles, respectively [10], [11]. The composition of the precursor powders were listed as follows: $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\sigma} + 0.4 \text{ Gd211} + 10 \text{ wt\% Ag}_2\text{O} + 0.5 \text{ wt\% Pt}$. The powders were thoroughly mixed and then uniaxially pressed into pellets of 20 mm in diameter.

The precursor pellet was placed onto an Y123 pellet used as additional liquid source [12], then onto Y-stabilized ZrO_2 supporting rods inside a conventional box furnace, as shown in Fig. 1. The crystal growth was carried out in air by TSMG method. The temperature profile was used as follows: The bulk samples were first heated to 1100°C and held for 1 hour. The temperature was then decreased to 1020°C with-in 30 minutes for hot seeding. The crystal growth started at 1010°C (T_P of Gd123 with Ag). The growth continued from 1010 to 970°C with various cooling rate of $0.5\text{--}0.3^\circ\text{C h}^{-1}$. The annealing process was carried out in flowing oxygen at $450\text{--}300^\circ\text{C}$ for 200 h. The final dimension of melt-grown bulk was 17 mm in diameter and 8 mm in thickness because of the shrinkage. A schematic illustration of the cutting positions of the specimens was shown in Fig. 2.

The crystal structure of sintered $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{FeNi})_x\text{O}_{7-\sigma}$ precursor powder was studied by X-ray diffraction. DC magnetization measurements were carried out by using a Quantum Design superconducting quantum interference device (MPMS-XL). Fig. 2 illustrates the position where the specimens with the dimensions of $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ were cut from. The transition temperature (T_C) and magnetic property were measured with magnetic field applied parallel to the c -axis of the specimen. $J_C - B$ curves were calculated using an extended Bean critical state model [13]. For the trapped magnetic flux measurements, the bulks were cooled down to 77 K in the presence of 1 T magnetic field perpendicular to the $a - b$ plane. Keeping the temperature at 77 K for 30 minutes after the removal of

Manuscript received October 9, 2012; accepted December 30, 2012. Date of publication January 11, 2013; date of current version January 30, 2013. This work was partly performed using facilities of the Materials Design and Characterization Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, and supported by KAKENHI 2136425.

The authors are with the Laboratory of Applied Physics, Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo 135-8533, Japan (e-mail: m114020@kaiyodai.ac.jp).

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/TASC.2013.2239344

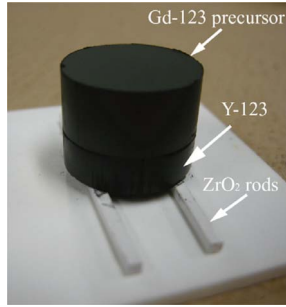


Fig. 1. Photograph of the precursor pellet, which was placed on a Y-123 pellet liquid source and then on Y-stabilized ZrO_2 supporting rods.

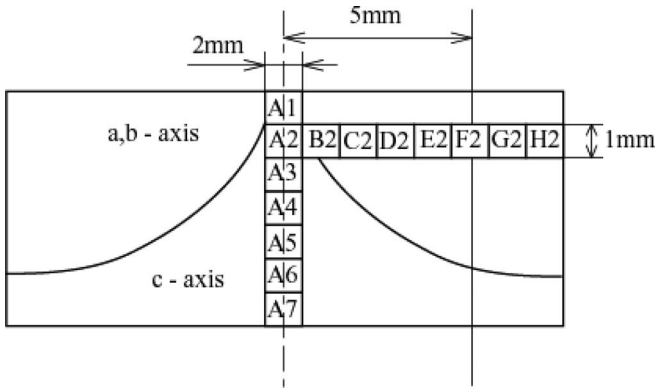


Fig. 2. Schematic illustration of the portions in a Gd123 single-domain. The positions of specimens for $J_c - B$ measurement and microstructure observations were labeled along the c -axis and a, b -axes.

external field, the trapped flux distribution was measured by an automatic Hall probe scanning system (sensor: F. W. Bell, BHT-921). The sensor is adjusted 0.5 mm above the sample surface. The microstructure observations were performed by using a scanning electron microscopy (SEM; JSM5600).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. X-ray Diffraction Measurement

Fig. 3(a) evidences the X-ray diffraction patterns of the sintered $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{FeNi})_x\text{O}_{7-\sigma}$ powders. It is found that the Fe-Ni doping has a significant effect on the crystalline structure of the Gd123. Fig. 3(b) highlights the diffraction intensity for $46^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ of the X-ray diffraction profiles of the $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{FeNi})_x\text{O}_{7-\sigma}$ shown in Fig. 3(a). The 020 and 200 diffraction peaks are clearly separated distinguishable in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{FeNi})_x\text{O}_{7-\sigma}$ for $x = 0.0-0.07$ indicating an orthorhombic crystal structure of Gd123. However, these two peaks become difficult to distinguish for $x = 0.1-0.2$, which suggests an orthorhombic-tetragonal transition of the Gd123 crystal with increasing doping amounts. Similar behavior was observed in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ [14], [15] because of the substitution of Fe ions to the Cu sites in the Cu-O planes. On the other hand, Ni ions were reported to be easy to substitute Cu ions at the Cu-O chains [16]. A slightly decrease of the c -lattice parameter was also observed, which was attributed to the Ni-Cu substitution at the Cu-O chains. These results indicated that although Fe-Ni alloy possesses a relatively higher decomposition temperature compared with the process temperature, the

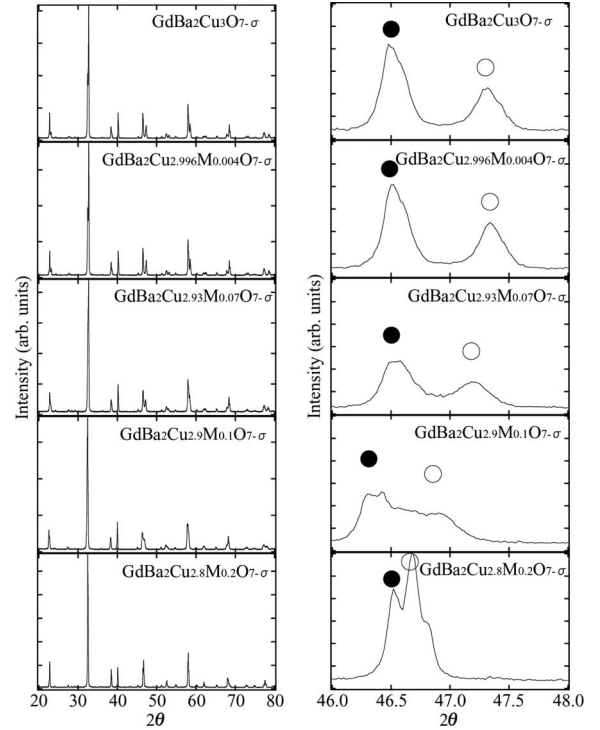


Fig. 3. (a) X-ray diffraction intensity profiles using the $\text{Cu K}\alpha$ radiation for $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\sigma}$ ($M = \text{Fe}0.5 - \text{Ni}0.5$; $x = 0-0.2$). (b) Zoom of X-ray diffraction profiles of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\sigma}$ ($M = \text{Fe} - \text{Ni}$; $x = 0-0.2$) in the range of $46^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$. Solid circle is 020 and open circle is 200 reflection peaks.

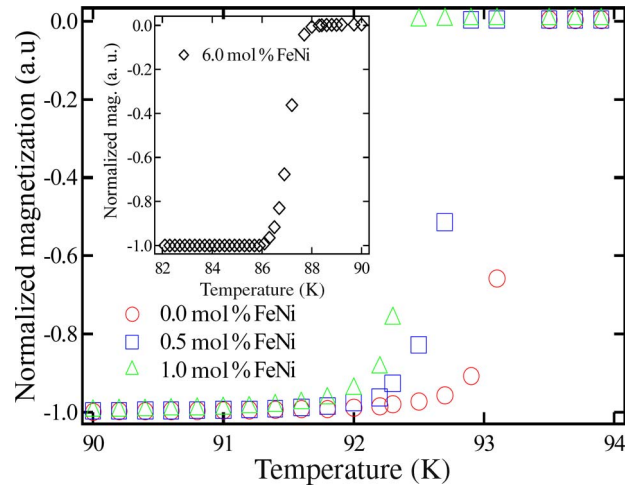


Fig. 4. Superconducting transition curve, T_C , of the samples of A5 specimens of the Gd123 bulks with different amounts of Fe-Ni alloy doping under the external field of 10 Oe.

substitution of Fe and Ni to the Cu sites at Cu-O plains and Cu-O chain occurs.

B. Superconducting Properties

Fig. 4 presents the T_C of Fe-Ni doped specimens with different doping amounts from 0.0 to 6.0 mol%. T_C is gradually suppressed with the increased doping amount, from 93.1 K for 0.0 mol% Fe-Ni doped sample to 88.0 K for 6.0 mol% doped sample. As demonstrated above, because of both iron and nickel ions are substituted for Cu sites, T_C of sample with Fe-Ni doping is suppressed.

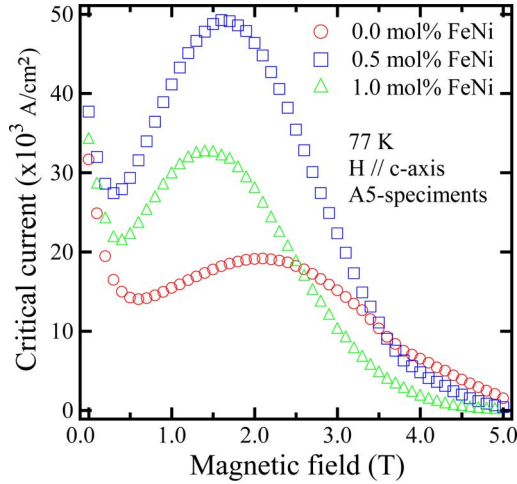


Fig. 5. $J_C - B$ curves for the Gd-Ba-Cu-O bulks (A5) with different amounts of Fe-Ni doping at 77 K. The external magnetic field was applied parallel to the c -axis of the sample.

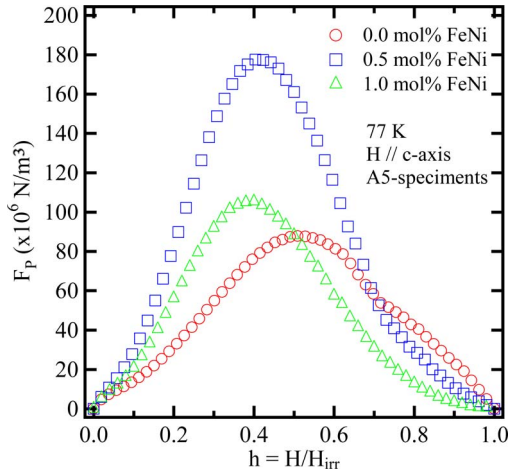


Fig. 6. F_p versus H/H_{irr} plot at 77 K for Fe-N alloy doped Gd-Ba-Cu-O bulks, positioned A5 specimens at 77 K.

The $J_C - B$ curves of A5-specimens cut from Gd123 bulk samples with different Fe-Ni doping amount are given in Fig. 5. The samples with doping amounts varied from 0.0 to 6.0 mol% have all been measured and 0.5 mol% is considered to be the optimal doping amount. The J_C is dramatically enhanced under the external field. A significant secondary peak at around 1.5 T was obtained in the 0.5 mol% Fe-Ni doped sample. The relationship between pinning force F_p and irreversibility field $H/H_{irr}(h_0)$ is calculated based on the $J_C - B$ curves, as shown in Fig. 6. As well known, $h_0 = 0.5$ indicates the δT_C pinning and $h_0 = 0.33$ indicates the δl pinning [17]. For the Fe-Ni doped samples, the h_0 are conformably equal to 0.42, which indicates that the Fe-Ni particles doping has a large contribution to δT_C pinning.

C. Magnetic Flux Trapping

The trapped magnetic flux of the Gd-Ba-Cu-O bulk samples with different Fe-Ni alloy doping amounts have been all mapped by our Hall probe scanning system.

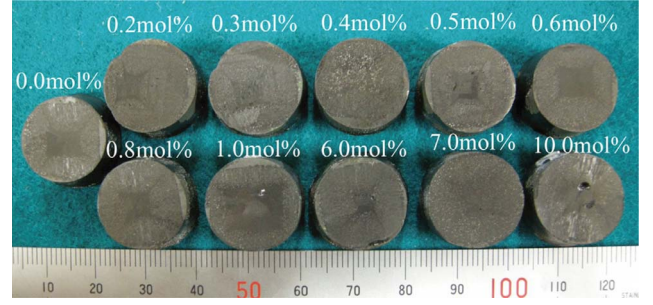


Fig. 7. Top view of the Gd-Ba-Cu-O bulks with different amounts of Fe-Ni alloy particles doping.

TABLE I
TRAPPED MAGNETIC FLUX OF Gd-Ba-Cu-O BULKS
WITH DIFFERENT Fe-Ni ALLOY DOPING

Amount (mol%)	Maximum trapped flux density (T)	Integrated magnetic flux (μWb)
0.0	0.425	36.04
0.2	0.425	37.48
0.4	0.530	38.74
0.5	0.607	39.85
0.6	0.507	38.34
0.8	0.483	36.50
1.0	0.481	37.86
6.0	0.157	14.78

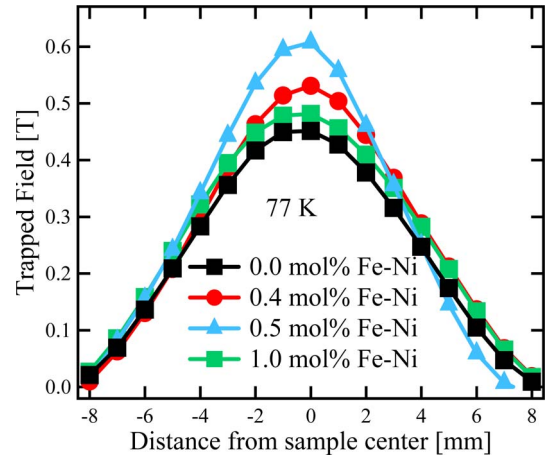


Fig. 8. Cross-section diagram of trapped magnetic flux with different amounts of Fe-Ni alloy particles doping Gd-Ba-Cu-O bulks.

Fig. 7 illustrates top view of the Gd-Ba-Cu-O bulks with different amounts of Fe-Ni alloy particles doping. Table I and Fig. 8 present corresponding maximum trapped magnetic flux density and the cross-section diagram of trapped magnetic flux distribution of these samples, respectively. Conforming to the J_C measurements, the 0.5 mol% Fe-Ni alloy particles doped sample shows the best flux trapping performance.

The maximum value of trapped flux density reached 0.607 T, 42.8% higher than the one without alloy doping and the integrated trapped flux, the sum of the scanning values, also increased by 11.1%.

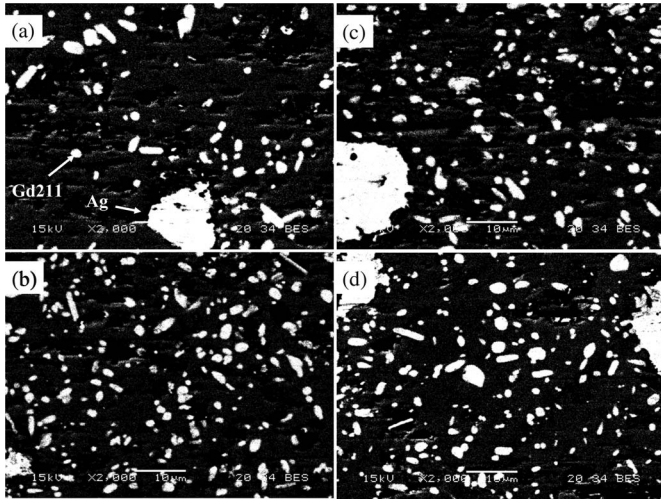


Fig. 9. SEM images of polished *c*-axis surfaces of Gd-Ba-Cu-O specimens cut from A5 position of (a) 0.0 Fe-Ni doped sample, (b) 0.5 mol% Fe-Ni doped sample, (c) 1.0 mol% Fe-Ni doped sample, and (d) 6.0 mol% Fe-Ni doped sample.

TABLE II
SIZE DISTRIBUTION STATISTICS OF Gd211
PARTICLES OBTAINED FROM FIG. 9

Amount	1 μ m below	1 μ m over	Total
0.0	51	44	95
0.5	120	79	199
1.0	100	50	150
6.0	148	68	216

D. Microstructure Observations

In order to investigate the influence of Fe-Ni doping on the Gd-Ba-Cu-O superconducting properties, we have observed the microstructure of the samples by SEM. The specimens were taken along the *c*-axis of samples with 0.0 to 6.0 mol% Fe-Ni doping. Fig. 9 exhibits the micrographs of specimens A5, whose positions are indicated in Fig. 2. The light-gray particles represent the Gd211 inclusions. Based on these images, the statistics of Gd211 size distribution are listed in Table II. The size of Gd211 particles were classified into two categories as particles with dimensions below 1 μ m and with size exceeding 1 μ m. It is found that the total number of Gd211 particles in the Gd123 matrix per unit area increases with the increased Fe-Ni particles doping amount. The density of Gd211 particles with 6.0 mol% Fe-Ni doping is even 2.3 times higher than the undoped one. This behavior is similar to Fe-B particles doping effect [9]. We suppose the significant change of Gd211 particle density also contributes to enhancement of flux pinning properties.

IV. CONCLUSION

We fabricated Gd-Ba-Cu-O single-domain superconductors with Fe-Ni alloy particles doping by the top-seed melt growth process. The X-ray diffraction patterns of the $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{FeNi}_x\text{O}_{7-\sigma}$ samples were measured to characterize the Gd123 crystal structure. The results indicated that although Fe-Ni alloy possesses a relatively high decomposition temperature compared with the process temperature, the substitution of Fe and Ni to the Cu sites at Cu-O plains and

Cu-O chain occurs. The second peaks of the doped samples are dramatically enhanced at around 1.5 T and the 0.5 mol% was confirmed to be the optimal doping amount. We assume that the strong δT_C pinning is mainly originated from the substitution of Fe, Ni for Cu sites. And the trapped flux density and the integrated flux density were also greatly enhanced, 42.8% and 11.1%, respectively for 0.5 mol% Fe-Ni doped sample. According to SEM observations, the total number of Gd211 particles in the Gd123 matrix per unit area increases with increasing Fe-Ni particles doping, which also contributes to enhancement of flux pinning properties.

REFERENCES

- [1] M. Miki, B. Felder, K. Tsuzuki, Y. Xu, Z. Deng, M. Izumi, H. Hayakawa, M. Morita, and H. Teshima, "Materials processing and machine applications of bulk HTS," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 12, pp. 124001-1-124001-7, Dec. 2010.
- [2] C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi, and I. Hirabayashi, "Enhanced J_C in air-processed $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors," *Phys. C, Supercond.*, vol. 426-431, pp. 613-617, Oct. 2005.
- [3] C. Xu, A. Hu, M. Ichihara, M. Izumi, Y. Xu, N. Sakai, and I. Hirabayashi, "Transmission electron microscopy and atomic force microscopy observation of air-processed $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors doped with metal oxide nanoparticles (Metal = Zr, Zn, and Sn)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 2, pp. 023002-1-023002-6, Feb. 2009.
- [4] B. Li, K. Xu, S. Hara, D. Zhou, Y. Zhang, and M. Izumi, "Enhanced pinning effect in air-processed Gd-123 bulk superconductors with BaTiO_3 addition," *Phys. C, Supercond.*, vol. 475, pp. 51-56, May 2012.
- [5] C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi, and I. Hirabayashi, "Effect of $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuMoO}_y$ addition on the band structure and spatial variation of superconducting properties in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single domains," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 8, pp. 1082-1088, Aug. 2005.
- [6] N. Hari Babu, E. S. Reddy, D. A. Cardwell, and A. M. Campbell, "Artificial flux pinning centers in large, single-grain (RE)-Ba-Cu-O superconductors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 23, pp. 4806-4808, Dec. 2003.
- [7] M. G. Blamire, R. B. Dinner, S. C. Wimbush, and J. L. MacManus-Driscoll, "Critical current enhancement by Lorentz force reduction in superconductor-ferromagnet nanocomposites," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 2, pp. 025017-1-025017-6, Feb. 2009.
- [8] Y. Xu, M. Izumi, K. Tsuzuki, Y. Zhang, C. Xu, M. Murakami, N. Sakai, and I. Hirabayashi, "Flux pinning properties in a $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bulk superconductor with the addition of magnetic alloy particles," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 9, pp. 095009-1-095009-6, Sep. 2009.
- [9] K. Xu, K. Tsuzuki, S. Hara, D. Zhou, Y. Zhang, M. Murakami, D. Nishio-Hamane, and M. Izumi, "Microstructural and superconducting properties in single-domain Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors with insitu formed Fe_3O_4 ferrimagnetic particles," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 8, pp. 085001-1-085001-7, Aug. 2011.
- [10] G. Fuchs, P. Schatzle, G. Krabbes, S. Gruß, P. Verges, K.-H. Müller, J. Fink, and L. Schultz, "Trapped magnetic fields larger than 14 T in bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 15, pp. 2107-2109, Apr. 2000.
- [11] T. Izumi, Y. Nakamura, and Y. Shiohara, "Doping effects on coarsening of Y_2BaCuO_5 phase in liquid," *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 6, pp. 1240-1246, Jun. 1993.
- [12] D. Zhou, S. Hara, B. Li, K. Xu, J. Noudem, and M. Izumi, "Significant improvement of trapped flux," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 015003-1-015003-9, Jan. 2013.
- [13] D.-X. Chen and R. B. Goldfarb, "Kim model for magnetization of type-II superconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 6, pp. 2489-2500, Sep. 1989.
- [14] J. M. S. Skakle, "Crystal chemical substitutions and doping of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and related superconductors," *Mater. Sci. Eng. R. Rep.*, vol. 23, no. 1, pp. 1-40, Jun. 1998.
- [15] T. J. Kistenmacher, W. A. Bryden, J. S. Morgan, and K. Moorjani, "Stabilization of the tetragonal phase and superconducting behavior in $\text{RBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ ($R = \text{Y, Gd}$; $0 \leq x \leq 0.15$)," *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 16, pp. 8877-8880, Dec. 1987.
- [16] C. Lin, Z.-X. Liu, and J. Lan, "Effect of Ni and Zn substitution on magnetic properties of the high- T_C superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 4, pp. 2554-2557, Aug. 1990.
- [17] M. R. Koblishka, M. Muralidhar, and M. Murakami, "Flux pinning in ternary $(\text{Nd}_{0.33}\text{Eu}_{0.33}\text{Gd}_{0.33})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ melt-processed superconductors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 16, pp. 2351-2353, Oct. 1998.